

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Monique **MARGOTTIN** née **MACLOU**

1^{re} THÈSE. — « Sur le calcul du champ de forces et de la répartition électronique dans les molécules à partir des données spectrales. Application au méthanol ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 janvier 1964 devant la Commission d'examen.

MM. J. P. MATHIEU	<i>Président.</i>
BARCHEWITZ	{ <i>Examineurs.</i>
AMAT	
MM. E. B. WILSON Jr	{ <i>Invités.</i>
L. HENRY	

Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : MARGOTTIN

Prénom : Monique

Date de la soutenance : 10 janvier 1964

Numéro d'ordre : Série A, 4225, N° 5076

1

MARGOTTIN (Monique). — Sur le calcul du champ de forces et de la répartition électronique dans les molécules à partir des données spectrales. Application au méthanol. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1965, 59 p., 2 fig.

Th. Sciences Physiques, Paris, 1965, Série A, 4225, N° 5076.

2

MARGOTTIN (Monique). — Sur le calcul du champ de forces et de la répartition électronique dans les molécules à partir des données spectrales. Application au méthanol. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1965, 59 p., 2 fig.

Th. Sciences Physiques, Paris, 1965, Série A, 4225, N° 5076.

3

MARGOTTIN (Monique). — Sur le calcul du champ de forces et de la répartition électronique dans les molécules à partir des données spectrales. Application au méthanol. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1965, 59 p., 2 fig.

Th. Sciences Physiques, Paris, 1965, Série A, 4225 N° 5076.

4

MARGOTTIN (Monique). — Sur le calcul du champ de forces et de la répartition électronique dans les molécules à partir des données spectrales. Application au méthanol. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1965, 59 p., 2 fig.

Th. Sciences Physiques, Paris, 1965, Série A, 4225, N° 5076.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Monique MARGOTTIN née MACLOU

1^{re} THÈSE. — « Sur le calcul du champ de forces et de la répartition électronique dans les molécules à partir des données spectrales. Application au méthanol ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 janvier 1964 devant la Commission d'examen.

MM. J. P. MATHIEU	<i>Président.</i>
BARCHEWITZ	{ <i>Examineurs.</i>
AMAT	
MM. E. B. WILSON Jr	{ <i>Invités.</i>
L. HENRY	

Editions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

G. JULIA.....	T Analyse supérieure et algèbre supérieure.	ULRICH.....	T Physiol. Vég.
PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparée.	MARECHAL.....	T Optique théor. et Appli.
GRASSÉ.....	T Evolution des êtres organisés.	KIRRMANN.....	T Théories chimiques.
PREVOST.....	T Chimie organique.	CHADEFAUD.....	T Botanique.
WYART.....	T Minéralogie et Cristallog.	M ^{lle} LE BRETON ..	T Physiol. de la Nutrit.
TEISSIER.....	T Zoologie.	LELONG.....	T Application de l'analyse à la géométrie.
MANGENOT.....	T Biol. Végét. (Orsay).	DEVILLERS.....	T Anatomie et Hist. Compar.
ATGER.....	T Physique quantique et relativité.	EHRESMANN.....	T Topologie Algébrique.
MONNIER.....	T Physiologie générale.	FRANÇON.....	T Physique (SPCN).
PIVETEAU.....	T Paléontologie.	GLANGEAUD.....	T Géographie Phys. et Géol. dynamique.
ROCARD.....	T Physique (ENS).	GODEMENT.....	T Mathématiques (MPC).
CARTAN.....	T Mathématiques (ENS).	PISOT.....	T Tech. Math. de la Phys.
LAFFITTE.....	T Chimie générale.	ROCH.....	T Géologie.
FAVARD.....	T Géométrie supérieure.	SCHATZMAN.....	T Astrophysique.
COULOMB.....	T Physique du globe.	TERMIER.....	T Paléontologie stratig.
M ^{lle} COUSIN.....	T Biol. animale (SPCN).	ZAMANSKY.....	T Mathématiques générales.
CHRETIEN.....	T Chimie minérale.	LENNUIER.....	T Physique (MGP).
DRACH.....	T Zoologie.	RIZET.....	T Génétique.
KASTLER.....	T Physique (ENS).	ROUTHIER.....	T Géologie appliquée.
EPHRUSSI.....	T Génétique.	M ^{me} TONNELAT ..	T Physique théorique.
RIVIÈRE.....	T Géologie SPCN et Sédim.	DIXMIER.....	T Mathématiques (MPC).
GAUTHERET.....	T Biologie Vég. (PCB).	SOUCHAY.....	T Chimie générale.
LUCAS R.....	T Recherches Physiques.	AIGRAIN.....	T Electrotechnique gén.
THOMAS A.....	T Biologie cellulaire.	BRUSSET.....	T Chimie systématique.
ARNULF.....	T Optique appliquée.	M. LEVY.....	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
MORAND.....	T Physique Enseignement.	M ^{me} CHAIX.....	T Chimie biologique.
SOLEILLET.....	T Physique (PCB).	M ^{me} HUREL-PY ..	T Biologie végét. (PCB).
FORTIER.....	T Mécanique Exp. des Fluides.	PIAUX.....	T Chimie (MPC).
DANJON.....	T Astronomie.	BRUN.....	T Mécanique théorique des fluides.
PETIT.....	T Biologie maritime.	LEDERER.....	T Chimie biolog.
QUENEY.....	T Météor. et dynamique atmosphérique.	M ^{me} DUBREIL.....	T Mathématiques (Agrég.).
GALLIEN.....	T Embryologie.	M ^{me} LELONG.....	T Mathématiques II (ENS).
EICHHORN.....	T Botanique.	BELLAIR.....	T Géologie (SPCN).
DE CUGNAC.....	T Biologie Vég. (SPCN).	COTTE.....	T Physique électricité.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T Chimie Physique.	DUBOIS J. E.....	T Chimie organique.
THELLIER.....	T Physique du globe.	LAMOTTE.....	T Zoologie (ENS).
L'HÉRITIER.....	T Biol. générale (Orsay).	MICHEL A.....	T Chimie minérale (Orsay).
GRIVET.....	T Radioélectricité (Orsay).	OLMER.....	T Energétique générale.
PONCIN.....	T Mécanique générale.	ROUAULT.....	T Electricité (Orsay).
DUBREIL.....	T Arithm. et Théorie des Nombres.	GAUTHIER.....	T Mécanique appliquée.
QUELET.....	T Chimie organique.	BARCHEWITZ.....	T Chimie Physique.
CAGNIARD.....	T Géophysique appliquée.	BROSSEL.....	T Physique atomique.
CHAMPETIER.....	T Chimie macromoléc.	BUSER.....	T Physiologie comparée.
CUVILLIER.....	T Micropaléontologie.	CAMUS.....	T Physiologie Vég. BMPV.
JUNG.....	T Pétrographie.	CASTANG.....	T Physique II Thermod. Orsay.
TRILLAT.....	T Microscopie et diffraction électronique.	CURIEN.....	T Minéralo. et cristallog.
WIEMANN.....	T Chimie organ. et struct.	MOYSE.....	T Physiol. Végét. (Orsay).
JACQUINOT.....	T Spectroscopie et Phys. céleste (Orsay).	NOIROT.....	T Evolution des Etres Org.
VASSY.....	T Physique de l'Atmosph.	PANNETIER.....	T Chimie générale.
DESTOUCHES.....	T Théories Physiques.	POSSOMPES.....	T Zoologie.
AMIEL.....	T Chimie générale.	PULLMANN.....	T Chimie quantique.
HOCART.....	T Minéralo. et Cristallog.	TEILLAC.....	T Physique Nucl. et Radioactivité.
J. P. MATHIEU.....	T Physique Optique.	TONNELAT.....	T Biol. Physicochim.
COUTEAUX.....	T Cytologie.	VILLE.....	T Econométrie.
MAY.....	T Zoologie (Orsay).	WILLEMART.....	T Chimie (PCB).
CHOQUET.....	T Théorie des fonctions et Topologie.	DODE.....	T Chimie (Orsay).
FELDMANN.....	T Biologie végét. marine.	FREYMANN.....	T Recherches Physiques.
GUINIER.....	T Physique des Solides (Orsay).	GUINOCHET.....	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
JOST.....	T Physiologie comparée.	ROLLET.....	T Chimie minérale.
FORTET.....	T Calcul des Probabilités et Phys. mathémat.	M ^{lle} JOSIEN.....	T Chimie SPCN.
SCHWARTZ.....	T Calcul diff. et Intégral.	CHEVALLEY.....	T Géométrie algéb. et théorie des groupes.
CHOUARD.....	T Physiologie végétale.	ARNOULT.....	T Electronique (Orsay).
MALAVARD.....	T Aviation (Tech. Aérone.).	CHAPELLE.....	T Physique (Orsay).
BRELOT.....	T Calcul diff. et Intégr.	DELANGE.....	T Mathématiques I (Orsay).
NORMANT.....	T Chimie organique.	DENY.....	T Mathématiques Gén. (Orsay).
BENARD.....	T Chimie minérale.	GERMAIN.....	T Mécanique théor. des fluides.
BUVAT.....	T Botanique (ENS).	LUCAS G.....	T Géologie.
DUGUE.....	T Statistiques Mathém.	ALLARD.....	T Chimie Physique.
SOULAIRAC.....	T Psychophysiologie.	BERTHELOT.....	T Phys. des particules Fond.
		BRICART.....	T Météor. et Physique de l'Atmosphère.
		M ^{me} ALBE-FESSARD	T Psychophysiologie.

(suite en dernière page)



SUR LE CALCUL DU CHAMP DE FORCES ET DE LA RÉPARTITION ÉLECTRONIQUE DANS LES MOLÉCULES À PARTIR DES DONNÉES SPECTRALES. APPLICATION AU MÉTHANOL

PAR

M^{me} Monique MARGOTTIN-MACLOU

SOMMAIRE. — Dans ce travail, nous décrivons une méthode qui permet de calculer à partir des données spectrales, d'une part les constantes de force du potentiel harmonique d'une molécule, d'autre part la répartition des charges électroniques dans cette molécule et sa variation au cours de la vibration. Nous nous sommes efforcée de faire une synthèse des divers aspects théoriques de ces deux problèmes étudiés par différents auteurs et d'en proposer une formulation cohérente.

Nous nous sommes en particulier attachée à toujours utiliser explicitement la transformation qui permet de relier entre eux les deux systèmes de coordonnées habituellement choisis pour décrire la déformation des molécules : coordonnées internes de valence et coordonnées cartésiennes. Les premières sont commodes aussi longtemps que les seules données expérimentales utilisées sont les fréquences de vibration alors que les secondes permettent mieux de tirer parti des autres données expérimentales.

Pour le calcul des constantes de force du potentiel harmonique, on fait appel non seulement aux fréquences de vibration, mais aussi aux constantes de distorsion centrifuge, aux coefficients de couplage de Coriolis et aux amplitudes moyennes de vibration dans les molécules.

Comme étapes du calcul, nous avons fait apparaître en particulier les coefficients de couplage de Coriolis entre deux coordonnées internes et les coefficients de variation des moments et produits d'inertie en fonction des coordonnées internes. Ces coefficients sont aisément calculables en utilisant la transformation qui lie les coordonnées internes aux coordonnées cartésiennes.

Pour le calcul de la répartition des charges électroniques et de la variation de cette répartition au cours de la vibration, la méthode que nous proposons utilise le même formalisme et fait appel à la même transformation entre coordonnées que les méthodes décrites pour le calcul des constantes de force.

INTRODUCTION

L'essentiel de nos connaissances sur les forces qui tendent à maintenir les noyaux des molécules dans leur position d'équilibre provient des spectres de rotation et de vibration.

La difficulté du calcul des constantes de force à partir des fréquences de vibration fondamentales vient du fait que l'énergie potentielle de la molécule s'exprime de façon simple en fonction des coordonnées de valence (allongements des liaisons et variations d'angles entre liaisons), alors que son énergie cinétique s'écrit commodément en fonction de coordonnées cartésiennes pondérées. La méthode proposée par E. B. Wilson [1, 2] permet de calculer facilement les constantes de force du potentiel harmonique à partir des fréquences de vibration sans utiliser explicitement la transformation qui permet de passer d'un système de coordonnées à l'autre.

Le nombre des constantes de force qui apparaissent dans le développement du

potentiel harmonique d'une molécule en fonction des coordonnées de valence excède toutefois largement le nombre de ses fréquences fondamentales. Par conséquent, à partir de ces fréquences fondamentales, on ne peut généralement obtenir qu'un champ de force approché. C'est pourquoi il est nécessaire d'avoir recours à d'autres données expérimentales que les fréquences de vibration d'une seule molécule pour calculer les constantes de force harmoniques :

la substitution isotopique ne change pas de façon appréciable ces constantes de force, elle fournit par conséquent de nouvelles fréquences de vibration utilisables dans le calcul ;

L'analyse des spectres de rotation et vibration-rotation fournit les constantes de distorsion centrifuge et les coefficients de couplage de Coriolis qui dépendent des coefficients du potentiel harmonique. D. Kivelson et E. B. Wilson [3, 4] et S. R. Polo [5] ont relié respectivement les constantes de distorsion centrifuge et les coefficients de couplage de Coriolis aux constantes de force associées aux coordonnées de valence.

Récemment, I. M. Mills a utilisé avec succès l'ensemble de ces données spectrales pour calculer le champ de forces des molécules de méthane [6] et de halogénures de méthyle [7].

Morino & *al.* [8, 9] puis Cyvin [10, 11] ont calculé les constantes de force en utilisant les amplitudes moyennes de vibration que l'on peut déterminer à partir des spectres de diffraction des rayons X et des électrons.

Lorsque le champ de forces d'une molécule est connu, il est possible d'utiliser les mesures d'intensité des bandes de vibration pour déterminer la répartition des charges électroniques dans la molécule et la variation de cette répartition au cours de la vibration. Diverses méthodes ont été proposées pour y parvenir. Citons en particulier celles d'A. D. Dickson, I. M. Mills & B. Crawford Jr [12, 13] (qui ont utilisé par ailleurs le concept fort utile de moments de liaison « effectifs »), J. Morcillo, J. Herranz, J. Fernandez Biarge & R. de la Cierva [14 à 16], L. A. Gribov [17 à 19], M. A. Kovner & B. N. Snegirev [20], L. M. Sverdlov [21].

Dans cette thèse, nous présentons une méthode permettant de calculer de façon aussi précise que possible les constantes de force du potentiel harmonique et la répartition des charges électroniques dans les molécules. Ce calcul utilise toutes les données expérimentales disponibles (fréquences, intensités et structure rotationnelle des bandes de vibration, diagrammes de diffraction électronique et de diffraction des rayons X).

Nous nous sommes efforcée de faire une synthèse des divers aspects théoriques étudiés par les différents auteurs et proposons un formalisme qui permet d'effectuer un calcul cohérent en réduisant le plus possible le nombre et la difficulté des étapes intermédiaires.

Nous nous sommes attachée à utiliser toujours explicitement la transformation qui permet de relier entre eux les deux systèmes de coordonnées habituellement choisis pour décrire la déformation des molécules : coordonnées internes et coordonnées cartésiennes (les premières sont les plus commodés aussi longtemps que les seules données expérimentales utilisées sont des fréquences de vibration alors que les secondes permettent mieux de tirer parti des autres données expérimentales).

Notre étude comporte trois chapitres consacrés :

I) à l'expression de l'énergie de vibration des molécules en fonction de différents types de coordonnées ;

II) au calcul des constantes de force à partir de diverses données spectrales ;

III) au calcul de la répartition des charges électroniques à partir des intensités d'absorption.

I. Expression de l'énergie de vibration des molécules

1. **Introduction.** — a) L'énergie potentielle d'une molécule admet un minimum qui définit sa configuration d'équilibre. Au voisinage de cette configuration, le développement de l'énergie potentielle en fonction de coordonnées de déplacement quelconques η_1 s'écrit

$$(I.1) \quad V = V_0 + \sum_1 \left(\frac{\partial V}{\partial \eta_1} \right)_0 \eta_1 + \frac{1}{2} \sum_{11'} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \eta_1 \partial \eta_{1'}} \right)_0 \eta_1 \eta_{1'} + \\ + \frac{1}{6} \sum_{11'1''} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial \eta_1 \partial \eta_{1'} \partial \eta_{1''}} \right)_0 \eta_1 \eta_{1'} \eta_{1''} + \dots$$

En prenant comme énergie 0 celle de la configuration d'équilibre, le terme V_0 disparaît. L'existence d'un minimum se traduit par

$$(I.2) \quad (\partial V / \partial \eta_1)_0 = 0$$

et les termes de degré 2 et de degré supérieur à 2 contribuent seuls à l'énergie de vibration.

Les coefficients $(\partial^2 V / \partial \eta_1 \partial \eta_{1'})_0$, $(\partial^3 V / \partial \eta_1 \partial \eta_{1'} \partial \eta_{1''})_0$, etc. sont les constantes de force des potentiels quadratique (harmonique), cubique, etc.

Si l'on se propose de déterminer le champ de forces d'une molécule, il est avantageux que la majeure partie des coefficients du développement de V soient petits. On choisit alors des coordonnées η_1 qui tiennent compte de la géométrie du potentiel moléculaire, de telle sorte que ce développement contienne un nombre minimum de termes prépondérants (les allongements des liens valentiels par exemple sont des coordonnées convenables).

L'énergie cinétique en fonction de ces mêmes coordonnées η_1 s'écrit

$$(I.3) \quad T = \frac{1}{2} \sum_{11'} c_{11'} \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_{1'}.$$

Les coefficients $c_{11'} = c_{1'1}$ sont en général des fonctions compliquées des masses des noyaux et des paramètres géométriques de la molécule, qui dépendent du choix des coordonnées η_1 . Cependant, en fonction de coordonnées cartésiennes quelconques ξ_i , l'énergie cinétique s'écrit simplement

$$(I.4) \quad T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\xi}_i^2,$$

où m_i désigne la masse de l'atome i .

b) En fonction des coordonnées normales $Q_{s\sigma}$ ⁽¹⁾, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique de vibration du système s'écrivent respectivement

⁽¹⁾ Cette notation a été introduite par H. H. Nielsen [22]. L'indice s se rapporte à une vibration normale. L'indice σ permet de numérotter les composantes d'une vibration dégénérée : $\sigma = 1$ pour une vibration non dégénérée, $\sigma = 1, 2$ pour une vibration doublement dégénérée (cette éventualité se produit quand la molécule possède deux moments principaux d'inertie égaux), $\sigma = 1, 2, 3$ pour une vibration triplement dégénérée (cette éventualité se produit quand la molécule possède trois moments principaux d'inertie égaux).

$$(I.5) \quad V = \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \lambda_s Q_{s\sigma}^2 + \frac{1}{6} \sum_{s\sigma, s'\sigma', s''\sigma''} K_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'} Q_{s''\sigma''} + \dots$$

et

$$(I.6) \quad T_{(v)} = \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \dot{Q}_{s\sigma}^2.$$

Les coefficients λ_s , c'est-à-dire les constantes de force du potentiel harmonique associées aux coordonnées normales sont reliés aux fréquences de vibration ω_s à l'ordre 0 par la relation

$$(I.7) \quad \lambda_s = 4 \pi^2 c^2 \omega_s^2;$$

ω_s est exprimé en nombre d'ondes par centimètre et c est la vitesse de la lumière.

Les coefficients λ_s sont les données spectrales les plus importantes dont on dispose pour calculer les constantes de force du potentiel harmonique d'une molécule.

Le problème important consiste à établir la transformation linéaire qui permet d'exprimer les constantes de force associées aux coordonnées η_l en fonction des constantes de force λ_s associées aux coordonnées normales et réciproquement.

c) La méthode la plus usuelle pour déterminer le champ de forces consiste à écrire l'énergie cinétique de vibration ⁽²⁾ en fonction des coordonnées de déformation interne adaptées à la géométrie du potentiel et à résoudre avec ces coordonnées le problème classique des petits mouvements de N masses dans un champ de forces dérivant d'un potentiel V ⁽³⁾.

d) Si l'on se propose en outre :

d'utiliser dans le calcul des constantes de force les données qu'apportent les fréquences des transitions de vibration-rotation ou de rotation,

de relier les intensités des bandes d'absorption aux charges effectives et aux moments dipolaires des liaisons entre atomes,

il est nécessaire de se référer explicitement à un système d'axes cartésiens $Oxyz$ lié à la configuration d'équilibre de la molécule.

Nous allons d'abord examiner dans ce chapitre :

la description du mouvement d'une molécule au moyen de coordonnées cartésiennes ;

la description du mouvement d'une molécule au moyen de coordonnées internes et le principe du calcul des constantes de force associées à ces coordonnées.

Nous étudierons ensuite les transformations linéaires ⁽⁴⁾ qui lient les coordonnées cartésiennes et les coordonnées internes.

On utilise en fait dans les calculs des coordonnées internes symétriques qui sont des combinaisons linéaires des coordonnées internes constituant des bases des diverses représentations irréductibles du groupe de recouvrement de la molécule. Afin de définir les notations, nous reprendrons en fonction des coordonnées internes symétriques les principales relations que nous aurons auparavant écrites en fonction des coordonnées internes.

2. Description du mouvement d'une molécule au moyen de coordonnées carté-

⁽²⁾ On utilise d'ordinaire pour ce faire la méthode d'Eliashovich [23] et Wilson [2] que nous analyserons plus loin.

⁽³⁾ En fait nous utiliserons dans les calculs, non pas les coordonnées internes elles-mêmes, mais des coordonnées internes symétriques.

⁽⁴⁾ Ces transformations sont linéaires seulement au premier ordre (voir § I.4.1a).

siennes. — a) Appelons F^0 la figure géométrique constituée par l'ensemble des N noyaux d'une molécule dans sa configuration d'équilibre. Désignons par α_i^0 ($\alpha = x, y, z$) les coordonnées à l'équilibre du noyau i par rapport à un trièdre direct $Oxyz$ lié à F^0 (ce qui revient à dire que les α_i^0 sont indépendants du temps) et par α_i les coordonnées du noyau i dans une position instantanée par rapport à ce même trièdre. Désignons par $\Delta\alpha_i$ les 3 N coordonnées cartésiennes de déplacement, composantes sur les axes Ox, Oy, Oz des vecteurs déplacements des N noyaux, de sorte que

$$(I.8) \quad \alpha_i = \alpha_i^0 + \Delta\alpha_i.$$

Pour définir une configuration instantanée des noyaux, on peut utiliser, au lieu des $\Delta\alpha_i$, 3 N combinaisons linéaires indépendantes des $\Delta\alpha_i$ et choisir ces combinaisons linéaires de telle façon que certaines soient associées à des déplacements en bloc de la molécule et d'autres à des déformations internes. Nous utiliserons donc :

trois coordonnées T_α associées à des translations d'ensemble de la molécule,

$$(I.9) \quad T_\alpha = \sum_i m_i \Delta\alpha_i;$$

trois coordonnées R_γ associées à des rotations d'ensemble de la molécule,

$$(I.10) \quad R_\gamma = \sum_i m_i (\alpha_i^0 \Delta\beta_i - \beta_i^0 \Delta\alpha_i), \quad \text{avec } \alpha\beta\gamma = xyz, yzx, zxy;$$

3 $N - 6$ (5) coordonnées $\mathcal{D}_u$ associées à des déformations internes de la molécule,

$$(I.11) \quad \mathcal{D}_u = \sum_{\alpha, i} \mathcal{L}_{ui}^\alpha \Delta\alpha_i.$$

Les T_α sont, à un facteur $\sum_i m_i$ près, les composantes du déplacement du centre de gravité de la molécule. On peut montrer que, lorsque les 3 N coordonnées définies ci-dessus sont nulles, sauf T_α , la configuration obtenue se déduit de la configuration à l'équilibre par une translation parallèle à l'axe $O\alpha$.

Les R_γ sont les composantes du moment résultant par rapport à O du système des vecteurs déplacements des noyaux. On peut montrer également que, lorsque les 3 N coordonnées définies plus haut sont nulles, sauf R_γ , la configuration obtenue se déduit de la configuration à l'équilibre par une rotation autour de l'axe $O\gamma$.

Enfin, lorsque les coordonnées T_α et R_γ sont nulles, soit

$$(I.12) \quad \sum_i m_i \Delta\alpha_i = 0$$

et

$$(I.13) \quad \sum_i m_i (\alpha_i^0 \Delta\beta_i - \beta_i^0 \Delta\alpha_i) = 0 \quad \text{avec } \alpha\beta = zx, xy, yz.$$

la configuration obtenue se déduit de la configuration à l'équilibre par une déformation pure de la molécule, ne comportant ni translation, ni rotation ⁽⁶⁾. Les six relations (I.12) et (I.13) apparaissent comme les conditions auxquelles doivent satisfaire les $\Delta\alpha_i$ afin que les coordonnées $\mathcal{D}_u$ décrivent des déformations internes.

On peut choisir les éléments $\mathcal{L}_{ui}^\alpha$ de telle façon que les coordonnées $\mathcal{D}_u$ décrivent

⁽⁵⁾ Dans le cas d'une molécule linéaire, il existe seulement deux rotations d'ensemble. La molécule présente par suite 3 $N - 5$ mouvements de déformation interne.

⁽⁶⁾ du moins en première approximation en ce qui concerne la rotation (voir § II.3. 1a).

des déformations localisées de la molécule, par exemple des allongements de liaisons ou des variations d'angles entre liaisons.

b) Il sera commode (mais non indispensable pour traiter le problème dynamique purement vibrationnel) de choisir le trièdre lié à F^0 de telle façon que son origine soit au centre de gravité de F^0 , c'est-à-dire

$$(I.14) \quad \sum_i m_i \alpha_i^0 = 0$$

et que ses axes soient dirigés suivant des axes principaux d'inertie de F^0 , c'est-à-dire

$$(I.15) \quad \sum_i m_i \alpha_i^0 \beta_i^0 = 0 \quad (\alpha\beta = xy, yz, zx).$$

Remarquons qu'avec ce choix particulier du trièdre de référence :

les coordonnées T_α (I.9) sont, à un facteur $\sum_i m_i$ près, les coordonnées du centre de gravité de la molécule ;

la relation (I.12) est équivalente à

$$(I.16) \quad \sum_i m_i \alpha_i = 0.$$

Les relations (I.16) et (I.13) sont respectivement les première et deuxième conditions d'Eckart.

c) En fonction des coordonnées cartésiennes de déplacement $\Delta\alpha_i$, l'énergie cinétique de la molécule s'écrit

$$(I.17) \quad 2T = \sum_i m_i \dot{\Delta\alpha}_i^2.$$

L'existence de cette relation permet de considérer l'espace des $3N$ variables $m_i^{1/2} \Delta\alpha_i$ comme un espace orthogonal. Il en sera de même pour l'espace des $3N$ coordonnées $m_i^{1/2} \Delta\alpha_i$.

En fonction de ces coordonnées, les expressions (I.9) et (I.10) s'écrivent :

$$(I.9') \quad T_\alpha = \sum_i m_i^{1/2} (m_i^{1/2} \Delta\alpha_i),$$

$$(I.10') \quad R_\gamma = \sum_i m_i^{1/2} [\alpha_i^0 (m_i^{1/2} \Delta\beta_i) - \beta_i^0 (m_i^{1/2} \Delta\alpha_i)].$$

Si on désigne de façon générale par $\mathcal{R}_p$ ($1 \leq p \leq 6$) les coordonnées T_α ou R_γ , les expressions (I.9') et (I.10') peuvent s'écrire

$$(I.18) \quad \mathcal{R}_p = \sum_{\alpha,i} d_{pi}^\alpha (m_i^{1/2} \Delta\alpha_i).$$

Les expressions qui définissent les coordonnées T_α et R_γ montrent que, si le trièdre $Oxyz$ a été choisi de telle façon que les relations (I.14) et (I.15) soient satisfaites, ces coordonnées sont orthogonales entre elles.

Les coordonnées $\mathcal{D}_u$, définies par la relation (I.11), peuvent également être exprimées comme combinaisons linéaires des coordonnées $m_i^{1/2} \Delta\alpha_i$, c'est-à-dire

$$(I.11') \quad \mathcal{D}_u = \sum_{\alpha,i} \frac{\mathcal{L}_{ui}^\alpha}{m_i^{1/2}} (m_i^{1/2} \Delta\alpha_i).$$

Les coordonnées $\mathcal{D}_u$, décrivant des déformations internes de la molécule, doivent être orthogonales aux coordonnées $\mathcal{R}_p$ dans l'espace des coordonnées cartésiennes pondérées. Cette orthogonalité s'exprime par la relation suivante :

$$(I.19) \quad \sum_{\alpha,i} \frac{\mathcal{L}_{ui}^\alpha}{m_i^{1/2}} d_{pi}^\alpha = 0.$$

d) Si les coordonnées $\mathcal{D}_u$ sont orthogonales entre elles et normées à l'unité (7) et si les coordonnées $\mathcal{R}_p$ sont normées (nous les désignons alors par $\mathcal{R}_p$, avec $\overline{\mathcal{R}}_p = \sum_{\alpha, i} \overline{d}_{pi}^x \Delta \alpha_i$) l'énergie cinétique s'écrit très simplement en fonction de ces coordonnées

$$2T = \sum_u \dot{\mathcal{D}}_u^2 + \sum_\alpha \dot{\overline{T}}_\alpha^2 + \sum_\gamma \dot{\overline{R}}_\gamma^2 \quad (8) \quad (\alpha, \gamma = x, y, z).$$

On obtient l'expression de l'énergie potentielle en fonction des coordonnées $\mathcal{D}_u$ et $\overline{\mathcal{R}}_p$ à partir de son expression en fonction des $m_i^{1/2} \Delta \alpha_i$:

$$(I.20) \quad V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, i, i'} \left(\frac{\partial^2 V}{m_i^{1/2} \overline{m}_{i'}^{1/2} (\partial \Delta \alpha_i) (\partial \Delta \beta_{i'})_0} \right) (m_i^{1/2} \Delta \alpha_i) (m_{i'}^{1/2} \Delta \beta_{i'}) + \dots$$

en appliquant la transformation

$$m_i^{1/2} \Delta \alpha_i = \sum_u \mathcal{L}_{ui}^x \mathcal{D}_u + \sum_p \overline{d}_{pi}^x \mathcal{R}_p.$$

Mais l'énergie potentielle ne dépend que de la position relative des noyaux; par suite, les constantes de force associées aux translations et rotations élémentaires sont nulles.

La transformation qui permet de passer des coordonnées $\mathcal{D}_u$ aux coordonnées normales est dans ce cas orthogonale; on l'obtient en recherchant la transformation diagonalisante de la matrice formée par les constantes de force du potentiel harmonique associées aux coordonnées $\mathcal{D}_u$.

Ce procédé simplifie donc au maximum l'écriture de l'énergie cinétique. Cependant, il est peu avantageux lorsque l'objectif principal du calcul est de déterminer les constantes de force. En effet, d'après (I.20), on voit que les masses apparaissent explicitement dans l'expression de l'énergie potentielle V en fonction de coordonnées pondérées.

Or, à une très bonne approximation, la substitution isotopique ne modifie pas le champ de forces moléculaire. Il est, par suite, préférable d'exprimer l'énergie potentielle en fonction de coordonnées non pondérées auxquelles sont associées des constantes de force indépendantes des masses.

De plus les coordonnées $m_i^{1/2} \Delta \alpha_i$ (et les coordonnées orthogonales $\mathcal{D}_u$) sont mal adaptées à la géométrie du potentiel. En effet, les axes d'un trièdre de référence lié à la configuration d'équilibre de la molécule ne coïncident pas en général avec les directions privilégiées du potentiel harmonique.

Il en est de même si l'on utilise des coordonnées cartésiennes non pondérées auxquelles sont associées des constantes de force indépendantes des masses; de plus dans ce cas on perd le bénéfice d'une écriture simple de l'énergie cinétique de vibration.

(7) En fait il n'est pas nécessaire que les coordonnées internes possèdent ces deux propriétés pourvu qu'elles satisfassent à la relation (I.19). En particulier, les coordonnées internes que nous utiliserons ne seront pas orthogonales entre elles ni normées dans l'espace des coordonnées cartésiennes pondérées.

(8) $\sum_\alpha \dot{\overline{T}}_\alpha^2$ et $\sum_\gamma \dot{\overline{R}}_\gamma^2$ représentent respectivement l'énergie cinétique de translations et rotations infinitésimales par rapport aux axes du trièdre $Oxyz$.

3. Etude de la vibration moléculaire au moyen des coordonnées internes. —

1. Choix des coordonnées internes. — Nous venons de dire que l'énergie potentielle ne dépend que des déplacements des noyaux à partir de leur position d'équilibre ; il est commode pour la formuler de choisir des coordonnées :

qui repèrent seulement la position relative des noyaux (c'est-à-dire ne peuvent décrire que les déformations internes de la molécule),

qui repèrent les déplacements des noyaux suivant les directions les mieux adaptées à la géométrie du potentiel (c'est-à-dire telles que, parmi les constantes de force du potentiel harmonique, certaines soient très prépondérantes par rapport aux autres),

qui ne sont pas pondérées (afin que les constantes de force associées soient indépendantes des masses).

Différents systèmes de coordonnées R_j , possédant les propriétés que nous venons de citer, sont utilisés. On les appelle généralement systèmes de coordonnées « internes ».

Dans ces différents systèmes, on choisit toujours comme coordonnées les variations des longueurs des liaisons. En effet, les directions des liaisons sont très voisines de certaines des directions privilégiées définies plus haut. On y associe alors des constantes de force valentielles $f_{jj} = [\partial^2 V / (\partial R_j)^2]_0$ qui sont les coefficients, dans l'expression de l'énergie potentielle, des termes R_j^2 lorsque R_j désigne l'allongement d'une liaison.

Les autres coordonnées peuvent être choisies de diverses façons. Nous choisissons pour la suite de notre travail les variations des angles entre liaisons ⁽⁹⁾.

Le système particulier constitué par les variations des longueurs des liaisons et par les variations d'angles entre liaisons est appelé *système de coordonnées de valence*.

Au lieu des variations d'angle, certains auteurs utilisent les variations de distance entre atomes non liés. D'autres enfin à la suite de Urey & Bradley [24] utilisent à la fois ces deux types de coordonnées ⁽¹⁰⁾.

2. Principe du calcul des constantes de force associées aux coordonnées internes à partir des fréquences de vibration. — La méthode et le formalisme que nous rappelons dans ce paragraphe ont été proposés par E. B. Wilson [1, 2].

En fonction des coordonnées internes que nous désignons par R_j , l'énergie cinétique de vibration et l'énergie potentielle harmonique prennent la forme

$$(I. 21) \quad T_{(v)} = \frac{1}{2} \sum_{jj'} (g^{-1})_{jj'} \dot{R}_j \dot{R}_{j'}$$

[le calcul des éléments $(g^{-1})_{jj'} = (g^{-1})_{j'j}$ sera développé lorsque nous aurons étudié les relations existant entre coordonnées cartésiennes et coordonnées internes] et

⁽⁹⁾ Il est nécessaire de considérer aussi, dans certains cas, des variations d'angles dièdres formés par des plans contenant certains atomes (mouvement de torsion) et des variations de l'angle entre une liaison et un plan formé par deux autres liaisons (mouvements gauches d'une molécule plane).

⁽¹⁰⁾ Ils sont alors conduits à introduire momentanément au début du calcul des termes linéaires dans l'expression de l'énergie potentielle V , mais se ramènent en définitive à une expression de V où n'apparaissent que des termes quadratiques.

$$(I.22) \quad V = \frac{1}{2} \sum_{jj'} f_{jj'} R_j R_{j'}$$

avec des constantes de force définies par $f_{jj'} = (\partial^2 V / \partial R_j \partial R_{j'})_0 = f_{j'j}$.

Désignons par $\mathbf{Q}$, $\mathbf{R}$, $\dot{\mathbf{Q}}$, $\dot{\mathbf{R}}$ les matrices colonnes constituées respectivement par les coordonnées $Q_{s\sigma}$, R_j et leurs dérivées $\dot{Q}_{s\sigma}$, $\dot{R}_j$ par rapport au temps, par $\mathbf{\Lambda}$ la matrice diagonale constituée par les coefficients λ_s ; par $\mathbf{g}^{-1}$ et $\mathbf{f}$ les matrices carrées formées respectivement par les coefficients $(g^{-1})_{jj'}$ et $f_{jj'}$, par $\mathbf{E}$ une matrice unité. Les expressions (I.5), (I.6), (I.21) et (I.22) s'écrivent alors ⁽¹¹⁾

$$(I.5') \quad 2 V = \mathbf{Q}' \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q},$$

$$(I.6') \quad 2 T_{(v)} = \dot{\mathbf{Q}}' \mathbf{E} \dot{\mathbf{Q}},$$

$$(I.21') \quad 2 V = \mathbf{R}' \mathbf{f} \mathbf{R},$$

$$(I.22') \quad 2 T_{(v)} = \dot{\mathbf{R}}' \mathbf{g}^{-1} \dot{\mathbf{R}}.$$

Désignons par $\mathbf{L}$ la matrice réelle, non orthogonale, reliant les coordonnées internes R_j aux coordonnées normales $Q_{s\sigma}$:

$$(I.23) \quad \mathbf{R} = \mathbf{L} \mathbf{Q};$$

autrement dit,

$$(I.23') \quad R_j = \sum_{s\sigma} L_{j s\sigma} Q_{s\sigma}.$$

Par l'intermédiaire des équations (I.5'), (I.6'), (I.21'), (I.22') et (I.23), les matrices $\mathbf{f}$, $\mathbf{g}$ et $\mathbf{L}$ sont reliées par les équations suivantes:

$$(I.24) \quad \mathbf{L}' \mathbf{f} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda},$$

$$(I.25) \quad \mathbf{L} \mathbf{L}' = \mathbf{g}.$$

L'équation (I.24) est l'équation de base pour le calcul des constantes de force puisqu'elle relie les constantes de force $f_{jj'}$, que l'on se propose de déterminer, aux coefficients λ_s que l'on connaît expérimentalement.

La combinaison des relations (I.24) et (I.25) donne

$$(I.26) \quad \mathbf{L}^{-1} \mathbf{g} \mathbf{f} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}.$$

L'équation matricielle (I.26) exprime que:

les coefficients λ_s , qui forment la matrice diagonale $\mathbf{\Lambda}$, sont les valeurs propres de la matrice $\mathbf{g} \mathbf{f}$, c'est-à-dire les racines du déterminant séculaire

$$(I.27) \quad |\mathbf{g} \mathbf{f} - \mathbf{E} \lambda| = 0;$$

les coefficients $L_{j s\sigma}$, composantes des vecteurs propres de la matrice $\mathbf{g} \mathbf{f}$, satisfont aux systèmes d'équations linéaires suivantes:

$$(I.27') \quad \sum_{j'} [(\mathbf{g} \mathbf{f})_{jj'} - \delta_{jj'} \lambda_s] L_{j' s\sigma} = 0.$$

Nous venons de voir que les coordonnées internes R_j permettent de déterminer les coordonnées normales de vibration et de calculer des constantes de force dont la signification physique est claire, sans avoir explicitement recours à un trièdre de référence cartésien $Oxyz$ lié à la configuration d'équilibre de la molécule. Il est nécessaire cependant d'avoir recours à un tel trièdre implicitement. ⁽¹²⁾ pour trouver l'expression de l'énergie cinétique de vibration en fonction de ces coor-

⁽¹¹⁾ L'indice ' désigne ici la transposée d'une matrice.

⁽¹²⁾ En utilisant, par exemple, la méthode de Wilson [2] et Eliashevich [23].

données et explicitement, ainsi que nous l'avons dit plus haut, pour utiliser les données de la vibration-rotation et interpréter les mesures d'intensité des bandes d'absorption.

C'est pourquoi nous allons maintenant étudier les relations entre les coordonnées internes et les coordonnées cartésiennes de déplacement.

4. Etude des coordonnées internes R_j . — 1. Relations entre coordonnées internes R_j et coordonnées cartésiennes $\Delta\alpha_i$. — a) Les coordonnées internes R_j sont exprimées à partir de coordonnées cartésiennes de déplacement, repérées sur un trièdre lié à la configuration d'équilibre de la molécule et dont la position peut être définie à tout instant par rapport à la molécule par les conditions (I.12) et (I.13), à l'aide de coefficients B_{ji}^α ⁽¹³⁾ :

$$(I.28) \quad R_j = \sum_{\alpha,i} B_{ji}^\alpha \Delta\alpha_i .$$

Ce trièdre peut avoir une position quelconque par rapport à la figure F^0 . Il sera commode cependant, ainsi que nous l'avons dit plus haut, que son origine soit au centre de gravité de la molécule et que ses axes soient choisis suivant des axes principaux d'inertie.

D'après les considérations que nous avons développées au paragraphe I.2c, les coordonnées R_j sont des coordonnées internes aptes à décrire les mouvements de vibration car elles satisfont à une relation d'orthogonalité telle que (I.19) dans l'espace des coordonnées cartésiennes pondérées. On peut écrire à nouveau l'équation (I.28) en fonction de ces coordonnées pondérées :

$$(I.29) \quad R_j = \sum_{\alpha,i} D_{ji}^\alpha (m_i^{1/2} \Delta\alpha_i) ,$$

où $D_{ji}^\alpha = m_i^{-1/2} B_{ji}^\alpha$ (les coefficients D_{ji}^α ont comme dimension l'inverse de la racine carrée d'une masse).

L'orthogonalité des coordonnées R_j et $\mathcal{R}_p$ dans l'espace des coordonnées cartésiennes pondérées s'exprime par la relation

$$(I.30) \quad \sum_{\alpha,i} D_{ji}^\alpha d_{pi}^\alpha = 0 .$$

Puisque nous nous proposons d'utiliser un espace non pondéré, nous pouvons au contraire écrire les coordonnées $\mathcal{R}_p$ (I.18) en fonction de coordonnées cartésiennes non pondérées :

$$(I.31) \quad \mathcal{R}_p = \sum_{\alpha,i} b_{pi}^\alpha \Delta\alpha_i ,$$

avec

$$(I.32) \quad b_{pi}^\alpha = m_i^{1/2} d_{pi}^\alpha .$$

La relation d'orthogonalité (I.30) s'écrit alors

$$(I.33) \quad \sum_{\alpha,i} m_i^{-1} B_{ji}^\alpha b_{pi}^\alpha = 0 .$$

Si nous utilisons la notation matricielle, nous pouvons écrire (I.28), (I.31) et (I.33) sous la forme

$$(I.28') \quad \mathbf{R} = \mathbf{B} \boldsymbol{\alpha} ,$$

(13) Cette transformation n'est linéaire qu'en première approximation (voir plus loin).

$$(I.31') \quad \mathcal{R} = \mathbf{b} \, \alpha,$$

$$(I.33') \quad \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' = [0]_{(3N-6) \times 6}.$$

On note $\mathbf{R}$, $\mathcal{R}$ et α les matrices colonnes formées par les coordonnées R_j , $\mathcal{R}_p$ et $\Delta\alpha_i$, $\mathbf{B}$ et $\mathbf{b}$ les matrices rectangles de dimensions respectives $(3N - 6) \times 3N$ et $6 \times 3N$ formées par les coefficients B_{ji}^α et b_{pi}^α . $[0]$ est une matrice rectangle dont les éléments sont nuls. Enfin $\mathbf{M}$ est une matrice diagonale de dimension $3N \times 3N$ dont les éléments sont les masses des N atomes. Si la matrice α' , transposée de α , a la forme

$$[\Delta x_1 \dots \Delta x_i \dots \Delta x_N, \quad \Delta y_1 \dots \Delta y_i \dots \Delta y_N, \quad \Delta z_1 \dots \Delta z_i \dots \Delta z_N],$$

on trouve successivement sur la diagonale de la matrice $\mathbf{M}$ les éléments suivants :

$$m_1 \dots m_1 \dots m_N, \quad m_1 \dots m_1 \dots m_N, \quad m_1 \dots m_1 \dots m_N.$$

Remarquons que, dans l'espace des coordonnées cartésiennes de déplacement, pondérées ou non, deux coordonnées de déformation interne R_j ne sont en général par orthogonales entre elles, ce qui se traduira par une expression de l'énergie cinétique de vibration assez compliquée en fonction de ces coordonnées et par une matrice $\mathbf{L}$ (I.23) non orthogonale.

Nous devons noter ici que la transformation entre coordonnées internes et coordonnées cartésiennes n'est linéaire qu'au premier ordre. Par suite, il n'est légitime d'utiliser l'équation (I.28) pour exprimer les coordonnées internes R_j en fonction des coordonnées cartésiennes $\Delta\alpha_i$ que lorsqu'on étudie le problème des vibrations harmoniques. L'expression (I.48) de l'énergie cinétique de vibration en fonction des coordonnées internes ne sera alors exacte qu'au premier ordre.

Mais comme Plivà l'a montré [25], si l'on souhaite calculer les constantes de force $f_{jj'j''}$, $f_{jj'j''j'''} \dots$ du potentiel anharmonique associées aux coordonnées internes, il est nécessaire de tenir compte des termes de degré supérieur à 1 dans le développement de R_j en fonction de $\Delta\alpha_i$ ⁽¹⁴⁾.

b) Nous pouvons exprimer la transformation qui permet de passer des coordon-

⁽¹⁴⁾ Le développement d'une coordonnée interne R_j en fonction des coordonnées cartésiennes de déplacement $\Delta\alpha_i$ peut s'écrire

$$R_j = \sum_{\alpha i} B_{ji}^\alpha \Delta\alpha_i + \sum_{\alpha\alpha' i i'} C_{j i i'}^{\alpha\alpha'} \Delta\alpha_i \Delta\alpha_{i'} + \dots \quad (\alpha = x, y, z; \quad i = 1, 2, \dots, N).$$

Les combinaisons linéaires $R_j^{(1)} = \sum_{\alpha, i} B_{ji}^\alpha \Delta\alpha_i$ ne diffèrent de l'expression précédente des coordonnées internes que par l'absence des termes de degré supérieur à 1 dans leur développement en fonction des coordonnées $\Delta\alpha_i$ (notons que Plivà appelle « coordonnées internes linéarisées » les combinaisons linéaires $R_j^{(1)}$).

L'énergie potentielle de la molécule s'écrit, respectivement en fonction des coordonnées R_j et $R_j^{(1)}$, sous la forme

$$2V = \sum_{jj'} f_{jj'} R_j R_{j'} + \frac{1}{3} \sum_{jj'j''} f_{jj'j''} R_j R_{j'} R_{j''} + \dots$$

et

$$2V = \sum_{jj'} f_{jj'}^{(1)} R_j^{(1)} R_{j'}^{(1)} + \frac{1}{3} \sum_{jj'j''} f_{jj'j''}^{(1)} R_j^{(1)} R_{j'}^{(1)} R_{j''}^{(1)} + \dots$$

Plivà a montré que l'on peut exprimer les coordonnées R_j sous forme d'un développement en fonction des coordonnées $R_j^{(1)}$. Par suite il est possible, pour chaque type de molécule, de trouver les relations existant entre les constantes de force $f_{jj'}$, $f_{jj'j''}$, ... associées aux coordonnées

nées cartésiennes de déplacement Δx_i aux coordonnées indépendantes R_j et ${}^c\mathcal{R}_p$ sous la forme globale suivante :

$$(I.34) \quad \begin{bmatrix} \mathbf{R} \\ \mathcal{R} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} \boldsymbol{\alpha};$$

$\begin{bmatrix} \mathbf{R} \\ \mathcal{R} \end{bmatrix}$ est une matrice colonne possédant $3\mathcal{N}$ lignes. $\begin{bmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}$ est une matrice carrée non singulière que l'on peut inverser.

La transformation inverse, $\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \mathbf{R} \\ \mathcal{R} \end{bmatrix}$, peut encore s'écrire, si on désigne par $[\mathbf{A} \mathbf{a}]$ la matrice $\begin{bmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}^{-1}$:

$$(I.35) \quad \boldsymbol{\alpha} = [\mathbf{A} \mathbf{a}] \begin{bmatrix} \mathbf{R} \\ \mathcal{R} \end{bmatrix} = \mathbf{A} \mathbf{R} + \mathbf{a} \mathcal{R}.$$

Dans cette expression, $\mathbf{A}$ désigne une matrice rectangle de dimension $3\mathcal{N} \times (3\mathcal{N} - 6)$ et $\mathbf{a}$ une matrice rectangle de dimension $3\mathcal{N} \times 6$.

Sous forme développée, l'équation (I.35) s'écrit

$$(I.35') \quad \Delta x_i = \sum_j A_{\alpha}^{ij} R_j + \sum_p a_{\alpha}^{ip} \mathcal{R}_p.$$

Puisque l'on a $\begin{bmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} [\mathbf{A} \mathbf{a}] = \mathbf{E}_{3\mathcal{N} \times 3\mathcal{N}}$, les matrices $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ sont liées par les relations suivantes :

$$(I.36) \quad \mathbf{B} \mathbf{A} = \mathbf{E}_{(3\mathcal{N}-6) \times (3\mathcal{N}-6)},$$

$$(I.37) \quad \mathbf{B} \mathbf{a} = [0]_{(3\mathcal{N}-6) \times 6},$$

$$(I.38) \quad \mathbf{b} \mathbf{A} = [0]_{6 \times (3\mathcal{N}-6)},$$

$$(I.39) \quad \mathbf{b} \mathbf{a} = \mathbf{E}_{6 \times 6}.$$

Inversement on peut écrire $[\mathbf{A} \mathbf{a}] \begin{bmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \mathbf{E}_{3\mathcal{N} \times 3\mathcal{N}}$, ce qui se traduit par la relation matricielle suivante :

$$(I.40) \quad \mathbf{A} \mathbf{B} + \mathbf{a} \mathbf{b} = \mathbf{E}_{3\mathcal{N} \times 3\mathcal{N}}.$$

Les matrices $\mathbf{B}$ et $\mathbf{b}$ étant connues, on peut calculer la matrice $\mathbf{A}$ soit en inversant la matrice $\begin{bmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}$ soit en utilisant les deux relations (I.36) et (I.38). De même la matrice $\mathbf{a}$ peut être définie par les relations (I.37) et (I.39).

c) Nous allons voir que la matrice $\mathbf{a}$ est cependant déterminée à partir de la matrice $\mathbf{b}$ seulement.

internes R_j et les constantes de force $f_{jj}^{(1)}, f_{jj'}^{(1)}, \dots$ associées aux coordonnées $R_j^{(1)}$ (en particulier, on a $f_{jj'} = f_{jj'}^{(1)}$). On peut donc formuler le problème des vibrations anharmoniques en fonction des coordonnées $R^{(1)}$ [ce qui permet en particulier d'exprimer l'énergie cinétique de vibration sous la forme (I.48) c'est-à-dire d'utiliser la matrice $\mathbf{g}$ de Wilson] et passer ensuite des constantes de force associées à ces coordonnées aux constantes de force associées aux coordonnées internes R_j qui sont celles possédant une signification physique claire et restant invariante lors des substitutions isotopiques,

En effet, on peut calculer facilement la matrice $\mathbf{N}$ telle que

$$(I.41) \quad \mathbf{b} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' = \mathbf{N}.$$

Nous avons dit que, pour un calcul de vibration, le trièdre $Oxyz$ peut être choisi avec une origine et des axes fixés arbitrairement par rapport à la figure F^0 . La matrice $\mathbf{N}$ a, pour une position quelconque du trièdre, la forme suivante :

$$\mathbf{N} = \begin{bmatrix} \mathcal{M} & 0 & 0 & 0 & \mathcal{M}z_G & -\mathcal{M}y_G \\ 0 & \mathcal{M} & 0 & -\mathcal{M}z_G & 0 & \mathcal{M}x_G \\ 0 & 0 & \mathcal{M} & \mathcal{M}y_G & -\mathcal{M}x_G & 0 \\ 0 & -\mathcal{M}z_G & \mathcal{M}y_G & I_{xx}^e & I_{xy}^e & I_{xz}^e \\ \mathcal{M}z_G & 0 & -\mathcal{M}x_G & I_{xy}^e & I_{yy}^e & I_{yz}^e \\ -\mathcal{M}y_G & \mathcal{M}x_G & 0 & I_{xz}^e & I_{yz}^e & I_{zz}^e \end{bmatrix},$$

où $\mathcal{M}$ est la masse totale de la molécule, x_G, y_G, z_G les coordonnées du centre de gravité de la molécule et $I_{xx}^e, I_{yy}^e, I_{zz}^e$ ses moments et produits d'inertie à l'équilibre par rapport au trièdre $Oxyz$.

Il est avantageux de choisir comme axes du trièdre $Oxyz$ les axes principaux d'inertie de la molécule, car la matrice $\mathbf{N}$ prend alors la forme simple

$$(I.42) \quad \mathbf{N} = \begin{bmatrix} \mathcal{M} & & & & & \\ & \mathcal{M} & & & & \\ & & \mathcal{M} & & & \\ & & & I_{xx}^e & & \\ 0 & & & & I_{yy}^e & \\ & & & & & I_{zz}^e \end{bmatrix},$$

où I_{xx}^e, I_{yy}^e et I_{zz}^e sont les moments principaux d'inertie.

L'équation (I.41) s'écrit $\mathbf{b} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} = \mathbf{E}$. D'autre part, nous savons que les coordonnées internes sont telles que la relation (I.33') soit satisfaite. Nous pouvons l'écrire $\mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} = [0]$.

La comparaison des deux dernières relations à (I.39) et (I.37) montre que

$$(I.43) \quad \mathbf{a} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1}.$$

Si la matrice $\mathbf{N}$ est diagonale, les éléments de la matrice $\mathbf{a}$ sont :

$$(I.43') \quad \begin{cases} a_{\alpha}^{i,T\beta} = \begin{cases} 1/\mathcal{M} & \text{si } \alpha = \beta \\ 0 & \text{si } \alpha \neq \beta \end{cases} \\ a_{\alpha}^{i,R\gamma} = \begin{cases} 0 & \text{si } \alpha = \gamma \\ -\varepsilon \frac{\beta_1^0}{I_{\gamma\gamma}^e} & \text{si } \alpha \neq \gamma \end{cases} \begin{cases} \varepsilon = +1 & \text{si } \alpha\beta\gamma = xyz, yzx, zxy \\ \varepsilon = -1 & \text{si } \alpha\beta\gamma = xzy, yxz, zyx \end{cases} \end{cases}$$

d) Nous avons dit que l'on pouvait calculer la matrice $\mathbf{A}$ à partir des relations $\mathbf{B} \mathbf{A} = \mathbf{E}$ et $\mathbf{b} \mathbf{A} = [0]$ qui la déterminent complètement. Elle est fonction des masses de la molécule par l'intermédiaire de la matrice $\mathbf{b}$. Il peut être commode

pour la calculer de passer par l'intermédiaire d'une matrice A_0 .

Une matrice A_0 satisfait seulement à la première des deux relations qui définit A , soit

$$(I.44) \quad B A_0 = E \quad (15).$$

Cette matrice A_0 ne dépend donc pas des masses. Il y a une infinité de façons de déterminer la matrice A_0 . En effet, pour calculer les $3N$ coefficients d'une colonne de A_0 , on dispose seulement de $3N - 6$ équations, correspondant aux $3N - 6$ lignes de la matrice B . On choisit la matrice A_0 la plus simple : il est souvent plus commode de faire ce choix au niveau des coordonnées internes symétriques. La matrice A est une matrice A_0 particulière, qui satisfait en outre à l'équation (I.38) et est donc unique.

Cherchons la relation entre une matrice A_0 quelconque et la matrice A .

Multiplions la relation (I.40) à droite par A_0 , il vient $A B A_0 + a b A_0 = A_0$. Tenant compte de l'équation (I.44) qui définit A_0 , on obtient $A = A_0 - a b A_0$ ou, en remplaçant la matrice a par son expression (I.43),

$$(I.45) \quad A = A_0 - M^{-1} b' N^{-1} b A_0.$$

Afin de mieux voir la signification de cette matrice A_0 , reportons l'expression (I.45) de A en fonction de A_0 dans l'équation (I.35). On obtient

$$\alpha = (A_0 - a b A_0) R + a R = A_0 R + a (R - b A_0 R).$$

On voit que la matrice A_0 permet de définir, à partir des coordonnées internes R_j , des déplacements cartésiens Δx_i qui ne satisfont pas aux conditions d'Eckart (16).

e) Maintenant que nous avons étudié les relations existant entre coordonnées internes R_j et coordonnées cartésiennes Δx_i , il nous est possible de déterminer l'expression de l'énergie cinétique de vibration en fonction des coordonnées internes R_j .

En fonction des coordonnées cartésiennes de déplacement Δx_i , l'énergie cinétique de la molécule s'écrit

$$(I.46) \quad T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, i} m_i \Delta x_i^2$$

ou, sous forme matricielle,

$$(I.46') \quad 2 T = \dot{\alpha}' M \dot{\alpha}.$$

Remplaçons la matrice α par son expression (I.35) en fonction des matrices R et R' :

$$(I.47) \quad 2 T = \dot{R}' A' M A \dot{R} + \dot{R}' a' M A \dot{R} + \dot{R}' A' M a \dot{R} + \dot{R}' a' M a \dot{R}.$$

D'autre part, en tenant compte de (I.43), (I.38) et (I.39), on obtient

(15) De même que l'on peut grouper les trois coefficients B_{ji}^α associés à une coordonnée R_j et à un atome i pour en faire les trois composantes d'un vecteur s_{ji} , on peut grouper les trois coefficients $(A_0)_{\alpha}^{ij}$ et en faire les trois composantes d'un vecteur q_0^{ij} . L'équation (I.44) s'écrit, sous forme développée en fonction des vecteurs s_{ji} et q_0^{ij} ,

$$\sum_i \overrightarrow{s_{ji}} \cdot \overrightarrow{q_0^{ij'}} = \delta_{jj'},$$

où δ est le symbole de Kronecker. Les vecteurs q_0^{ij} ont été utilisés par Polo [26].

(16) La matrice $b A_0 R$ donne les moments linéaire et angulaire associés à ces déplacements.

et

$$\mathbf{A}' \mathbf{M} \mathbf{a} = \mathbf{A}' \mathbf{M} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} = [\mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{A}]' = [0]$$

$$\mathbf{a}' \mathbf{M} \mathbf{a} = \mathbf{a}' \mathbf{M} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} = [\mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{a}]' = \mathbf{N}^{-1}.$$

Par suite, l'équation (I.47) s'écrit

$$(I.48) \quad 2 T = \dot{\mathbf{R}}' \mathbf{N}^{-1} \dot{\mathbf{R}} + \dot{\mathbf{R}}' \mathbf{A}' \mathbf{M} \mathbf{A} \dot{\mathbf{R}} = 2 T_{(T,R)} + 2 T_{(v)}.$$

Le premier terme du second membre de cette expression représente l'énergie cinétique $T_{(T,R)}$ correspondant à des translations et rotations élémentaires par rapport aux axes du trièdre $Oxyz$. Le deuxième terme représente l'énergie cinétique de vibration $T_{(v)}$.

La comparaison de l'équation (I.22') à l'équation (I.48) montre que

$$(I.49) \quad \mathbf{g}^{-1} = \mathbf{A}' \mathbf{M} \mathbf{A}.$$

On voit que l'on peut calculer directement la matrice $\mathbf{g}^{-1}$ à partir des déplacements cartésiens des atomes sur le trièdre $Oxyz$ en utilisant la matrice $\mathbf{A}$ qui tient compte des conditions d'Eckart. La matrice $\mathbf{g}^{-1}$ n'est pas simple puisque les coordonnées R_j ne sont pas orthogonales entre elles dans l'espace cartésien pondéré ou non pondéré.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, il est facile de déterminer une matrice $\mathbf{A}_0$ définie par l'équation (I.44). Dans l'équation (I.49), remplaçons la matrice $\mathbf{A}$ par son expression (I.45) en fonction de $\mathbf{A}_0$:

$$\mathbf{g}^{-1} = (\mathbf{A}'_0 - \mathbf{A}'_0 \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{M}^{-1}) \mathbf{M} (\mathbf{A}_0 - \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{A}_0).$$

Après avoir développé et simplifié cette expression, on obtient

$$(I.50) \quad \mathbf{g}^{-1} = \mathbf{A}'_0 \mathbf{M} \mathbf{A}_0 - (\mathbf{b} \mathbf{A}_0)' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{A}_0 \quad (17).$$

Cette formule est l'expression matricielle de la méthode utilisée par Polo pour calculer la matrice $\mathbf{g}^{-1}$ [26].

Pour effectuer les calculs exposés au paragraphe I.3.2, nous avons vu qu'il était nécessaire de connaître la matrice $\mathbf{g}$. Celle-ci peut se calculer directement à partir de la matrice $\mathbf{B}$. En effet, multiplions (I.40) à droite par $\mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}'$ et à gauche par $\mathbf{A}' \mathbf{M}$ [27] :

$$\mathbf{A}' \mathbf{M} \mathbf{A} \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' + \mathbf{A}' \mathbf{M} \mathbf{a} \mathbf{b} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' = \mathbf{A}' \mathbf{M} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}'.$$

En tenant compte des relations (I.33') et (I.36), cette équation devient $\mathbf{A}' \mathbf{M} \mathbf{A} \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' = \mathbf{E}$ et, d'après (I.49), $\mathbf{g}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' = \mathbf{E}$ ou

$$(I.51) \quad \mathbf{g} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}'.$$

Rappelons encore que pour appliquer cette relation on peut choisir un trièdre $Oxyz$ orienté par rapport à $\mathbf{F}^0$ de façon quelconque.

La méthode habituellement utilisée pour calculer la matrice $\mathbf{g}$ est celle proposée par Wilson [2] qui se sert des vecteurs définis par Eliashevich [23].

(17) On aurait pu retrouver également cette expression de la façon suivante. D'après les équations (I.46'), (I.48), (I.49), (I.28'), (I.31'), l'énergie cinétique de la molécule s'écrit

$$2 T = \dot{\mathbf{a}}' \mathbf{M} \dot{\mathbf{a}} = \dot{\mathbf{R}}' \mathbf{g}^{-1} \dot{\mathbf{R}} + \dot{\mathbf{R}}' \mathbf{N}^{-1} \dot{\mathbf{R}} = \dot{\mathbf{a}}' \mathbf{B}' \mathbf{g}^{-1} \mathbf{B} \dot{\mathbf{a}} + \dot{\mathbf{a}}' \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \dot{\mathbf{a}}.$$

On en tire $\mathbf{B}' \mathbf{g}^{-1} \mathbf{B} + \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} = \mathbf{M}$. Si on multiplie à droite par une matrice $\mathbf{A}_0$ et à gauche par sa transposée $\mathbf{A}'_0$, on obtient l'équation (I.50), en tenant compte de $\mathbf{B} \mathbf{A}_0 = \mathbf{E}$.

Eliashevich et Wilson groupent les trois coefficients B_{ji}^x associés à un atome i et à une coordonnée R_j et les considèrent comme les composantes d'un vecteur $\vec{s}_{ji}$ ⁽¹⁸⁾. L'équation (I.51) s'écrit alors

$$(I.52) \quad g_{jj'} = \sum_i \frac{1}{m_i} \vec{s}_{ji} \cdot \vec{s}_{j'i}.$$

Un vecteur $\vec{s}_{ji}$ dépend de la nature de la coordonnée R_j (variation de distance entre atomes ou d'angle) et de la géométrie de la molécule. On l'exprime habituellement en fonction de vecteurs unitaires portés par les liaisons.

Cette méthode revient à lier à la configuration d'équilibre de la molécule, non un trièdre cartésien $Oxyz$, mais un ensemble de vecteurs de base dirigés dans un sens arbitraire le long des liens valentiels. Ce système ne peut servir qu'à repérer la position relative des noyaux et convient particulièrement à l'écriture de la matrice g .

2. *Nombre des coordonnées internes. Coordonnées « redondantes. »* — a) Nous venons de voir que le mouvement de déformation interne d'une molécule est un mouvement à $3N - 6$ degrés de liberté. Un système de coordonnées internes adaptées à la géométrie du potentiel moléculaire comprend généralement un nombre m de paramètres qui sont liés par $m - (3N - 6) = r$ relations.

Ces coordonnées ayant été choisies en fonction de la géométrie du champ de forces moléculaire, il serait absurde pour conduire le calcul d'en éliminer arbitrairement r puisque ce procédé conduirait à ne pas considérer les constantes de force associées à ces coordonnées.

On doit donc conserver l'ensemble des coordonnées choisies (et leurs constantes de force associées) sous forme de combinaisons linéaires obtenues en écrivant :

r relations géométriques auxquelles doivent nécessairement satisfaire les coordonnées internes ⁽¹⁹⁾,

$3N - 6$ combinaisons linéaires des R_j qui tiennent compte des r relations précédentes.

b) *Ecriture des relations géométriques nécessaires.* — La figure F^0 , constituée par les N noyaux d'une molécule dans leur position d'équilibre, peut être décrite au moyen de m paramètres $R_j^{(0)}$ qui sont, par exemple,

les longueurs des liens valentiels et les angles entre ces liens (si l'on choisit un système de forces de valence),

les longueurs des liens valentiels et les distances entre atomes non liés (si l'on choisit un système de forces centrales),

⁽¹⁸⁾ Comme Malhiot & Ferigle [27] l'ont montré, les vecteurs $\vec{s}_{ji}$ satisfont aux conditions suivantes :

$$\sum_i \vec{s}_{ji} = 0 \quad \text{et} \quad \sum_i \vec{r}_i^0 \wedge \vec{s}_{ji} = 0,$$

où $\vec{r}_i^0$ est le vecteur joignant l'origine du trièdre $Oxyz$ à la position d'équilibre de l'atome i .

Ces deux conditions sont l'expression, en fonction des vecteurs $\vec{s}_{ji}$, de la relation d'orthogonalité (I.33).

⁽¹⁹⁾ On écrit des formes différentes mais équivalentes de ces relations géométriques suivant les coordonnées internes choisies.

l'ensemble de ces paramètres (si l'on choisit un système de forces d'Urey-Bradley).

La configuration instantanée $F^{(i)}$ de la molécule sera décrite dans chaque cas par une collection de m paramètres $R_j^{(i)}$ tels que $R_j = R_j^{(i)} - R_j^{(0)}$, R_j désignant toujours les variations des longueurs des liaisons et des angles de la molécule (ou les variations de distances entre atomes). On peut obtenir les relations existant entre les m coordonnées R_j en développant les relations géométriques existant entre les paramètres $R_j^{(i)}$ en série de MacLaurin au voisinage de la configuration d'équilibre. Les relations entre R_j sont appelées « relations de redondance » et peuvent s'écrire au premier ordre ⁽²⁰⁾

$$(I.53) \quad \sum_j C_k^j R_j = 0.$$

L'indice k indique l'une des r relations de redondance. Les coefficients C_k^j sont fonctions des $R_j^{(0)}$.

c) L'identité (I.53) exprime que, dans une molécule où existent des conditions de redondance, on ne peut pas faire varier indépendamment chaque coordonnée interne concernée ⁽²¹⁾. Lors de la variation d'une coordonnée interne, plusieurs parmi les constantes de force $f_{jj'}$ associées sont nécessairement intéressées. Par suite, ces constantes de force $f_{jj'}$ ne possèdent pas isolément une signification dynamique et un calcul de vibration ne doit nécessairement permettre d'atteindre que des combinaisons linéaires des constantes de force individuelles.

Les combinaisons linéaires les plus significatives sont obtenues en tenant compte des relations de redondance (I.53).

d) Au lieu d'utiliser les m coordonnées R_j pour effectuer les calculs, on construit m combinaisons linéaires des R_j satisfaisant aux conditions suivantes :

r d'entre elles sont les premiers membres des relations de redondance (I.53),

les $m - r = 3N - 6$ autres combinaisons linéaires sont indépendantes des r premières et aucune coordonnée interne R_j n'en est absente.

La matrice cB , qui permet d'exprimer ces combinaisons linéaires de coordonnées internes en fonction des coordonnées cartésiennes de déplacement, possède r lignes d'éléments nuls. En effet, dans la relation (I.53), remplaçons les coordonnées internes R_j par leur expression en fonction des coordonnées cartésiennes de déplacement $\Delta\alpha_i$:

$$\sum_j C_k^j \sum_{\alpha,i} B_{ji}^\alpha \Delta\alpha_i = 0.$$

Cette relation n'est vérifiée, quels que soient les $\Delta\alpha_i$, que si

$$(I.54) \quad \sum_j C_k^j B_{ji}^\alpha = {}^cB_{ki}^\alpha = 0 \quad (22).$$

⁽²⁰⁾ De même que les relations entre coordonnées internes et coordonnées cartésiennes sont linéaires au premier ordre seulement, les relations de redondance linéaires sont valables seulement pour des mouvements infinitésimaux des atomes. On doit les développer au deuxième ordre quand on utilise un développement au deuxième ordre des coordonnées internes en fonction des coordonnées cartésiennes.

⁽²¹⁾ Les allongements de liaisons dans les molécules non cycliques n'interviennent jamais dans des relations de redondance.

⁽²²⁾ Il en résulte que la formulation donnée jusqu'à présent en fonction des coordonnées internes est valable même si leur nombre est plus grand que $3N - 6$.

Il s'ensuit que la matrice de l'énergie cinétique ${}^c\mathbf{g} = {}^c\mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} {}^c\mathbf{B}'$ construite à partir des m combinaisons linéaires considérées contient r lignes et colonnes d'éléments nuls, ce qui correspond au fait qu'il ne peut pas exister de mouvements de déformation interne correspondant aux r combinaisons linéaires de redondance.

On effectuera par conséquent les calculs en utilisant les $m - r = 3N - 6$ combinaisons linéaires des R_j satisfaisant aux conditions énoncées plus haut.

Il est commode, par ailleurs, que les m combinaisons linéaires soient déterminées à partir des coordonnées internes au moyen d'une transformation orthogonale.

e) Le problème des « coordonnées redondantes » que nous venons d'envisager intervient dans les cas suivants :

plus de trois liaisons sont issues d'un même atome (ou plus de deux si elles se situent dans un même plan). Les conditions de redondance au deuxième ordre valables pour ce cas ont été données sous leur forme générale par Z. Cihlá & J. Plivá [28]. On a alors des redondances entre coordonnées de déformation angulaire ;

la molécule contient un ou plusieurs cycles. Les relations de redondance font alors intervenir à la fois des variations d'angles et des variations de longueurs.

f) Dans la suite de notre exposé, lorsque nous parlerons de $3N - 6$ coordonnées internes R_j , il s'agira des coordonnées elles-mêmes, s'il n'existe pas de conditions de redondance, ou de combinaisons linéaires de coordonnées internes tenant compte, s'il y a lieu, de ces conditions.

5. Utilisation des propriétés de symétrie de la molécule. — *1. Utilisation de coordonnées internes symétriques.* — Au lieu d'utiliser directement un des ensembles de coordonnées internes, on préfère en fait choisir des combinaisons linéaires orthogonales de ces coordonnées déterminées de telle façon qu'elles se transforment dans les opérations de symétrie du groupe de recouvrement de la molécule comme des bases des représentations irréductibles de ce groupe. Ces combinaisons linéaires sont appelées *coordonnées symétriques*.

Nous désignerons par $S_{t\sigma}$ ⁽²³⁾ les coordonnées symétriques construites à partir des coordonnées internes R_j :

$$(I.55) \quad S_{t\sigma} = \sum_j U_{t\sigma j} R_j$$

ou

$$(I.55') \quad \mathbf{S} = \mathbf{U} \mathbf{R}.$$

$\mathbf{S}$ est la matrice colonne des coordonnées symétriques. La matrice $\mathbf{U}$ est orthogonale et réelle.

En fonction des coordonnées symétriques, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique du système s'écrivent respectivement :

$$(I.56) \quad V = \frac{1}{2} \sum_{(j)} \sum_{tt'} \sum_{\sigma=\sigma'} F_{tt'} S_{t\sigma}^{\Gamma(j)} S_{t'\sigma'}^{\Gamma(j)}$$

et

$$(I.57) \quad T = \frac{1}{2} \sum_{(j)} \sum_{tt'} \sum_{\sigma=\sigma'} (G^{-1})_{tt'} S_{t\sigma}^{\Gamma(j)} S_{t'\sigma'}^{\Gamma(j)}.$$

⁽²³⁾ $\sigma = 1$ pour des coordonnées non dégénérées, $\sigma = 1, 2$ pour des coordonnées doublement dégénérées, $\sigma = 1, 2, 3$ pour des coordonnées triplement dégénérées. Voir ⁽¹⁾.

Nous avons dans ces expressions désigné par $\Gamma_{(j)}$ la représentation irréductible à laquelle appartient une coordonnée symétrique $S_{t\sigma}$.

Dans ces deux équations,

si deux coordonnées symétriques appartiennent à deux types de symétrie différents, les coefficients qui affectent les produits de ces deux coordonnées dans l'expression de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique sont nuls,

pour chaque type de symétrie doublement (ou triplement) dégénéré, les couples (ou triades) de coordonnées symétriques doivent être choisis de telle façon que chaque couple se transforme de façon identique pour toutes les opérations de symétrie du groupe; les couples de coordonnées constituent alors des bases orientées [29] de la représentation irréductible de degré 2 considérée. Dans ce cas on montre que, si par exemple les couples de coordonnées (S_{t1}, S_{t2}) , $(S_{t'1}, S_{t'2})$ sont des bases convenablement orientées, les seuls termes rectangles entre les différentes composantes de ces coordonnées dont les coefficients ne sont pas nuls dans l'expression de l'énergie potentielle ou cinétique sont $S_{t1} S_{t'1}$ et $S_{t2} S_{t'2}$ ⁽²⁴⁾. De plus, les coefficients des termes S_{t1}^2 et S_{t2}^2 sont identiques. Il en est de même pour les coefficients des termes $S_{t'1}^2$ et $S_{t'2}^2$ et pour les coefficients des termes $S_{t1} S_{t'1}$ et $S_{t2} S_{t'2}$.

Les équations (I. 56) et (I. 57) s'écrivent sous forme matricielle [2] :

$$(I. 56') \quad 2 V = \mathbf{S}' \mathbf{F} \mathbf{S} ,$$

$$(I. 57') \quad 2 T = \dot{\mathbf{S}}' \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{S}} .$$

Les matrices $\mathbf{F}$ et $\mathbf{G}^{-1}$ (ou $\mathbf{G}$) sont des matrices symétriques disjointes en sous-matrices. A chaque type de symétrie non dégénéré est associée une sous-matrice, à chaque type de symétrie doublement dégénéré sont associées deux sous-matrices identiques si les coordonnées correspondantes sont convenablement orientées.

La matrice $\mathbf{G} \mathbf{F}$ est par suite disjointe de la même façon. Le problème de la recherche des valeurs propres et vecteurs propres de $\mathbf{G} \mathbf{F}$ (auquel se ramène la recherche de l'expression des coordonnées normales en fonction des coordonnées internes symétriques choisies) se sépare par conséquent en autant de problèmes distincts qu'il y a de représentations irréductibles appartenant au groupe de la molécule et contenant une ou plusieurs de ses coordonnées normales de vibration. Il suffit, pour effectuer les calculs, de conserver seulement une des composantes de chaque coordonnée symétrique dégénérée puisque les deux sous-matrices de $\mathbf{G} \mathbf{F}$ associées aux coordonnées symétriques dégénérées sont identiques. C'est pourquoi, dans la suite de notre exposé, nous laisserons parfois de côté l'indice σ (étant entendu que nous prendrons alors $\sigma = 1$).

Précisons que les matrices $\mathbf{F}$ et $\mathbf{G}^{-1}$ associées aux coordonnées internes symétriques sont reliées aux matrices $\mathbf{f}$ et $\mathbf{g}^{-1}$ associées aux coordonnées internes R_j par les transformations suivantes :

$$(I. 58) \quad \mathbf{F} = \mathbf{U} \mathbf{f} \mathbf{U}' ,$$

$$(I. 59) \quad \mathbf{G}^{-1} = \mathbf{U} \mathbf{g}^{-1} \mathbf{U}'$$

⁽²⁴⁾ Dans le cas des groupes abéliens, le choix de coordonnées symétriques orientées ne suffit pas pour que tous les termes rectangles autres que $S_{t1} S_{t'1}$ et $S_{t2} S_{t'2}$ soient nuls. Mais il est toujours possible de trouver un système de coordonnées symétriques telles que cette condition soit remplie.

ou encore

$$(I.60) \quad \mathbf{G} = \mathbf{U} \mathbf{g} \mathbf{U}'.$$

Les calculs seront toujours effectués en fonction de coordonnées internes symétriques. Nous calculerons donc les constantes de force $F_{tt'}$ associées aux coordonnées symétriques puis nous en déduirons les constantes de force associées aux coordonnées internes à l'aide de la relation (I.58) ⁽²⁵⁾.

Toutes les expressions que nous avons écrites en fonction des coordonnées internes et toutes les relations entre matrices associées à ces mêmes coordonnées sont valables pour les coordonnées symétriques. Nous indiquerons par un indice S placé en haut à gauche des symboles que les coordonnées internes symétriques sont utilisées au lieu des coordonnées internes. Par exemple, les équations (I.23), (I.28') et (I.35) s'écriront, en fonction de ces coordonnées,

$$(I.61) \quad \mathbf{S} = {}^S\mathbf{L} \mathbf{Q},$$

$$(I.62) \quad \mathbf{S} = {}^S\mathbf{B} \boldsymbol{\alpha},$$

$$(I.63) \quad \boldsymbol{\alpha} = {}^S\mathbf{A} \mathbf{S} + \mathbf{a} \mathcal{R},$$

avec

$$(I.64) \quad {}^S\mathbf{B} = \mathbf{U} \mathbf{B},$$

$$(I.65) \quad {}^S\mathbf{A} = \mathbf{A} \mathbf{U}'.$$

On peut calculer la matrice $\mathbf{G}^{-1}$ associée aux coordonnées symétriques par la relation $\mathbf{G}^{-1} = {}^S\mathbf{A}' \mathbf{M} {}^S\mathbf{A}$ ou, si l'on a déterminé une matrice ${}^S\mathbf{A}_0$ satisfaisant à ${}^S\mathbf{B} {}^S\mathbf{A}_0 = [0]$, par la relation

$$\mathbf{G}^{-1} = {}^S\mathbf{A}_0' \mathbf{M} {}^S\mathbf{A}_0 - (\mathbf{b} {}^S\mathbf{A}_0)' \mathbf{N}^{-1} (\mathbf{b} {}^S\mathbf{A}_0).$$

On doit remarquer que, si dans un type de symétrie contenant des coordonnées internes symétriques S_t , il n'existe ni translation ni rotation, les éléments de la matrice $\mathbf{b} {}^S\mathbf{A}_0$ correspondant à ce type de symétrie sont nuls.

On peut déterminer la matrice $\mathbf{G}$ par la relation

$$(I.66) \quad \mathbf{G} = {}^S\mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} {}^S\mathbf{B}'$$

ou encore un élément $G_{tt'}$ de la matrice $\mathbf{G}$ est obtenu à partir des vecteurs d'Elia-shevich $\vec{s}_{ti}$ associés aux coordonnées internes symétriques par

$$(I.67) \quad G_{tt'} = \sum_i \frac{1}{m_i} \vec{s}_{ti} \cdot \vec{s}_{t'i},$$

avec $\vec{s}_{ti} = \sum_j U_{tj} \vec{s}_{ji}$.

Enfin, nous utiliserons les équations analogues à (I.24) et (I.25) :

$$(I.68) \quad {}^S\mathbf{L}' \mathbf{F} {}^S\mathbf{L} = \boldsymbol{\Lambda},$$

$$(I.69) \quad {}^S\mathbf{L} {}^S\mathbf{L}' = \mathbf{G}.$$

2. Choix des coordonnées symétriques $S_{t\sigma}$. — Les plus simples combinaisons linéaires des coordonnées R_j formant des coordonnées symétriques sont obtenues par des méthodes générales telles que celle exposée par J. R. Nielsen & L. H. Berryman [30].

Mais toute combinaison linéaire de coordonnées symétriques appartenant à une

⁽²⁵⁾ En fait rappelons que nous obtiendrons des combinaisons linéaires des constantes de force $f_{jj'}$, s'il existe des conditions de redondance.

représentation irréductible du groupe de la molécule appartient elle-même à cette représentation. Au lieu des coordonnées symétriques obtenues directement en utilisant par exemple la méthode citée plus haut, on a souvent intérêt à en rechercher, pour formuler le problème, des combinaisons linéaires mieux adaptées à la description des mouvements vibrationnels de la molécule, c'est-à-dire à priori plus proches des coordonnées normales.

L'expérience montre qu'en première approximation un groupement fonctionnel conserve une certaine individualité, quelle que soit la molécule dans laquelle il se trouve. On a intérêt par suite, pour choisir les coordonnées internes symétriques qui décriront ses mouvements de déformation interne, à tenir compte de sa symétrie propre si elle est plus élevée que la symétrie de la molécule elle-même. Par conséquent, pour un type de symétrie donné, on utilisera les combinaisons linéaires des coordonnées symétriques initiales, qui sont les bases de représentations irréductibles des groupes de symétrie auxquels appartiennent les groupements fonctionnels constituant la molécule ⁽²⁶⁾.

Ces combinaisons linéaires seront naturellement choisies de telle sorte que la matrice U ($S = UR$) soit orthogonale. Par ailleurs, elles doivent tenir compte des relations de redondance existant entre les coordonnées internes, ainsi que nous l'avons vu au paragraphe I.4.2.

Les coordonnées symétriques utilisées sont d'autant meilleures que la matrice ${}^S L$ qui permet d'exprimer ces coordonnées symétriques en fonction des coordonnées normales est plus proche d'une matrice diagonale.

Outre les combinaisons linéaires qui sont suggérées à priori par les propriétés de symétrie des différents groupements fonctionnels constituant la molécule, d'autres combinaisons linéaires simples peuvent être suggérées au cours du calcul par la forme de la matrice ${}^S L$ obtenue dans une première approximation (ceci peut arriver en particulier lorsqu'on a affaire à des molécules d'une certaine complexité). L'introduction de ces nouvelles combinaisons linéaires qui rapprochent les matrices ${}^S L$ de matrices diagonales est particulièrement intéressante lorsqu'on étudie une collection de molécules isotopiques.

6. Appendice. — 1. « Localisation » de l'énergie potentielle. — L'analyse vibrationnelle d'une molécule permet de connaître la matrice ${}^S L$ reliant les coordonnées normales aux coordonnées internes symétriques.

Pour caractériser un mouvement de vibration, de fréquence ω_s , il est intéressant de considérer également comment l'énergie potentielle qui lui correspond se répartit entre les diverses coordonnées symétriques.

⁽²⁶⁾ Par exemple, considérons un groupement méthyle qui fait partie d'une molécule ne possédant aucun élément de symétrie. Les coordonnées $\Delta d_1, \Delta d_2, \Delta d_3$, variations des longueurs des trois liaisons CH, sont des bases de la représentation unique du groupe auquel appartient la molécule. On aura intérêt cependant à effectuer les calculs en utilisant les combinaisons linéaires suivantes :

$$(\Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_3)/\sqrt{3}, \quad (2\Delta d_1 - \Delta d_2 - \Delta d_3)/\sqrt{6}, \quad (\Delta d_2 - \Delta d_3)/\sqrt{2}.$$

La première est une base de la représentation irréductible de type A_1 du groupe de symétrie C_{3v} auquel appartient le groupement méthyle. Les deux suivantes sont les deux composantes d'une base de la représentation irréductible dégénérée de type E du groupe de symétrie C_{3v} .

Dans l'expression (I.5') de l'énergie potentielle en fonction des coordonnées normales de vibration, remplaçons la matrice $\mathbf{A}$ par sa valeur tirée de (I.68). On obtient $2V = \mathbf{Q}'^s \mathbf{L}'^s \mathbf{F}^s \mathbf{L}^s \mathbf{Q}$ ou, sous forme développée,

$$2V = \sum_{s\sigma} \sum_{tt'} F_{tt'}^s L_{ts}^s L_{t's}^s Q_{s\sigma}^2.$$

L'énergie potentielle, correspondant à un mode de vibration s , s'écrit donc

$$(I.70) \quad (2V)_s = \sum_{\sigma} \sum_{tt'} F_{tt'}^s L_{ts}^s L_{t's}^s Q_{s\sigma}^2$$

ou

$$(I.70') \quad (2V)_s = \sum_{\sigma} \left[\sum_t F_{tt}^s L_{ts}^2 + \sum_{t \neq t'} F_{tt'}^s L_{ts}^s L_{t's}^s \right] Q_{s\sigma}^2.$$

On dira que, pour une vibration s , l'énergie potentielle est « localisée » par une coordonnée symétrique S_t si le terme $L_{ts}^2 F_{tt}$ est un terme très prépondérant par rapport à tous les autres termes au second membre de l'équation (I.70).

Au contraire, on dira que, pour une vibration s , l'énergie potentielle est « répartie » entre plusieurs coordonnées symétriques $S_t, S_{t'}, S_{t''}, \dots$ si les termes $F_{tt}^s L_{ts}^2, F_{t't'}^s L_{t's}^2, F_{t''t''}^s L_{t''s}^2, \dots$ sont tous de même ordre de grandeur dans l'expression (I.70). Dans ce cas, un certain nombre de termes du type $F_{tt'}^s L_{ts}^s L_{t's}^s (t \neq t')$ sont également importants.

Dans tous les cas, il est suffisant de ne considérer que les termes du type $F_{tt}^s L_{ts}^2$ pour étudier la « localisation de l'énergie potentielle ». En fait, au lieu d'utiliser les coefficients $F_{tt}^s L_{ts}^2$, il est plus commode d'utiliser les coefficients sans dimension $F_{tt}^s L_{ts}^2 / \lambda_s^{(27)}$ qui se prêtent mieux à l'analyse de l'ensemble des vibrations d'une molécule ou de plusieurs molécules.

2. *Utilisation de la « localisation de l'énergie potentielle » pour la nomenclature des modes de vibration.* — La nomenclature habituelle des modes de vibration concerne en général des déformations décrites par certaines coordonnées internes symétriques (par exemple : déformation d'un groupe CH_2 , balancement d'un groupe CH_3 , etc.). Si on applique cette nomenclature à une vibration de fréquence ω_s , elle n'aura de sens que si le mouvement est décrit avec une approximation suffisante par une coordonnée S_t , du moins si on se réfère aux déplacements des atomes. On aura alors, parmi les éléments L_{ts} d'une colonne de la matrice $^s\mathbf{L}$, un terme très prépondérant par rapport aux autres.

Au lieu de se référer aux déplacements des atomes pour établir la nomenclature, il est préférable de considérer la « localisation de l'énergie potentielle ». Ce critère a été proposé par Morino & Kuchitsu [31] (à la suite de travaux dus en particulier à Torkington [32]) et utilisé par divers auteurs. Lorsque pour un mode de vibration, l'énergie potentielle est « localisée » par une coordonnée symétrique, on désigne le mode considéré par le nom de cette coordonnée symétrique.

Mais certains modes de vibration font intervenir plusieurs coordonnées symétriques entre lesquelles l'énergie est « répartie » ⁽²⁸⁾. Ceci se produit par exemple dans le cas des amides [33], des acides [34] et, comme nous l'avons montré par

⁽²⁷⁾ D'après (I.68), on a $\sum_{tt'} F_{tt'}^s L_{ts}^s L_{t's}^s / \lambda_s = 1$.

⁽²⁸⁾ On dit que des modes sont « couplés » entre eux lorsque chacun fait intervenir essentiellement le même ensemble de coordonnées symétriques.

ailleurs, des alcools [59,60]. Pour une raison de commodité et pour la comparaison des modes de vibration de diverses molécules, on peut continuer à nommer le mode de vibration s d'après la coordonnée symétrique qui correspond au terme $F_{tt}^s L_{ts}^2$ le plus grand dans l'expression de $(2V)_s^{\text{diag.}}$; mais on ne doit pas oublier que cette nomenclature n'a qu'une signification restreinte.

Le critère de la « localisation de l'énergie » conduit parfois à des résultats qui diffèrent de ceux découlant du seul examen de la matrice sL et permet de lever certaines ambiguïtés lorsqu'il s'agit de modes de vibration « couplés » entre eux. Il est mieux adapté au phénomène physique observé, qui est lié à l'énergie et non aux déplacements des atomes.

Soulignons que la recherche de la « localisation de l'énergie » est également très utile lors du calcul par itération des constantes de force moléculaires. En effet, il est indispensable d'avoir effectué une attribution satisfaisante des fréquences observées aux modes de vibration pour que la convergence s'effectue vers la solution convenable.

II. Utilisation de diverses données spectroscopiques pour le calcul des constantes de force

1. **Introduction.** — a) Les premiers calculs de champ de forces moléculaire avaient été effectués en utilisant les fréquences fondamentales de vibration d'une molécule, observées en spectrographie infrarouge ou Raman. Le nombre insuffisant de ces données ne permet d'obtenir qu'une description approchée du champ de forces. De très nombreux travaux faits sur cette base ont cependant permis de montrer que les constantes de force associées aux variations de longueur des liaisons entre deux atomes donnés varient peu d'une molécule à l'autre. Les résultats sont moins satisfaisants pour la plupart des constantes de force associées aux déformations angulaires. Quant aux constantes d'interaction, on ne peut espérer atteindre même un ordre de grandeur correct en utilisant ces seules données expérimentales.

b) Pour introduire davantage de constantes de force dans la description de l'énergie potentielle, certains auteurs ont transféré les constantes de force calculées d'une molécule à une autre molécule possédant des groupements analogues. Ceci revient à considérer chaque constante de force comme caractéristique d'une liaison ou d'un angle, quelle que soit la molécule dans laquelle se trouve cette liaison ou cet angle, ce qui est manifestement approximatif. Cette technique a cependant été précieuse lors des premières analyses vibrationnelles. Le seul cas où cette méthode est a priori valable est celui où l'environnement de chaque liaison reste le même lorsque l'on passe d'une molécule à l'autre (par exemple, cas des paraffines homologues [35]).

c) Pour déterminer le champ de forces de façon plus précise et plus complète, il est nécessaire d'utiliser des données expérimentales supplémentaires autres que les fréquences de vibration d'une seule molécule.

Ces données supplémentaires peuvent être :

les fréquences de vibration de molécules isotopiques,

les constantes de distorsion centrifuge et les coefficients de couplage de Coriolis (déduits des spectres de rotation et de vibration-rotation) ⁽²⁹⁾,

les amplitudes moyennes de vibration entre les atomes de la molécule (déterminées par l'intermédiaire de la diffraction des rayons X ou de la diffraction électronique) ⁽³⁰⁾.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier comment on utilise ces différentes données supplémentaires pour le calcul des constantes de force moléculaires.

2. Utilisation des fréquences de molécules isotopiques. — a) On peut considérer, à une très bonne approximation, que la substitution isotopique ne modifie pas le champ de forces moléculaire (du moins le champ de forces harmonique).

Les spectres de P molécules isotopiques fournissent donc au maximum jusqu'à P (3N — 6) fréquences qui correspondent à la même énergie potentielle et peuvent être utilisées pour calculer l'ensemble des constantes de force avec une approximation d'autant meilleure que P est grand. En fait, le nombre de fréquences utilisables pour calculer les constantes de force est inférieur à P (3N — 6). En effet, il existe toujours au moins une relation indépendante des constantes de force entre les produits des fréquences de deux molécules isotopiques ⁽³¹⁾ (règle du produit de Teller et Redlich [36]).

⁽²⁹⁾ Signalons le travail très récent de L. Pierce, N. Di Cianni & R. H. Jackson [63] qui ont déterminé les quatre constantes de force de la molécule F₂O (molécule XY₂ appartenant au type de symétrie C_{2v}) uniquement à partir des valeurs observées des quatre constantes de distorsion centrifuge. Ces constantes de force permettent de rendre compte des fréquences observées à 4 % près ou mieux.

⁽³⁰⁾ Ajoutons à cette liste les intensités des bandes de vibration. Cependant ces grandeurs, atteintes par l'expérience, ne dépendent pas seulement du champ de forces mais aussi de la répartition des charges dans la molécule. On se servira habituellement de ces données lorsque les constantes de force seront connues et que l'on désirera calculer les moments dipolaires et charges effectives des liaisons (voir chap. III).

⁽³¹⁾ En effet, le déterminant de la matrice $\mathbf{GF}$ correspondant à un type de symétrie est égal au produit des valeurs propres λ_s de cette matrice, soit $|\mathbf{GF}| = \prod_s \lambda_s$.

Pour une molécule isotopique, on a $|\mathbf{G}^{(is)}\mathbf{F}| = \prod_s \lambda_s^{(is)}$.

Puisque le déterminant d'un produit de matrices est égal au produit des déterminants de ces matrices, on peut écrire

$$\frac{\prod_s \lambda_s}{\prod_s \lambda_s^{(is)}} = \frac{|\mathbf{GF}|}{|\mathbf{G}^{(is)}\mathbf{F}|} = \frac{|\mathbf{G}|}{|\mathbf{G}^{(is)}|} \frac{|\mathbf{F}|}{|\mathbf{F}|} = \frac{|\mathbf{G}|}{|\mathbf{G}^{(is)}|}.$$

Il existe donc entre les fréquences de vibration de deux molécules isotopiques une relation indépendante des constantes de force.

La règle de Teller et Redlich [36] exprime ce rapport du produit des fréquences de deux molécules isotopiques comme une fonction simple des masses des atomes et des moments d'inertie de la molécule, sans que l'on ait à calculer les matrices $\mathbf{G}$. Cette règle est expérimentalement vérifiée à une très bonne approximation, ce qui confirme la validité de l'hypothèse de l'identité des champs de forces de deux molécules isotopiques.

Dans certains cas, il existe aussi une relation indépendante des constantes de force entre les sommes des carrés des fréquences de plus de deux molécules isotopiques (règle de la somme de Decius & Wilson [65]).

Lorsque les molécules isotopiques considérées appartiennent toutes au même groupe de

b) *Méthode d'itération utilisée pour le calcul numérique des constantes de force à partir des fréquences de vibration de plusieurs molécules.* — Dès que le nombre de vibrations appartenant à un type de symétrie devient supérieur à 3, on doit utiliser une méthode d'itération pour calculer les constantes de force. On se donne à priori des valeurs numériques pour les constantes de force, puis on les modifie pour ajuster au mieux les fréquences calculées à celles observées. Ceci doit être fait simultanément pour les P molécules isotopiques dont on dispose.

Afin de résoudre ce problème de la convergence simultanée de P systèmes qui détermine la convergence d'une matrice $\mathbf{F}$ initiale vers la matrice $\mathbf{F}$ convenable, nous avons employé une méthode d'itération [37, 38] dont nous allons donner le principe. A chaque molécule p ($1 \leq p \leq P$) est associée une matrice $\mathbf{G}^{(p)}$ que l'on peut calculer ; on choisit par ailleurs une matrice $\mathbf{F}$, identique pour les P molécules, correspondant à un champ de forces arbitraire mais supposé assez voisin du champ de forces moléculaire convenable. On calcule les valeurs propres $\lambda_s^{(p)}$ et les vecteurs propres des matrices $\mathbf{G}^{(p)} \mathbf{F}$, qui forment les matrices ${}^s\mathbf{L}^{(p)}$ telles que $\mathbf{S} = {}^s\mathbf{L}^{(p)} \mathbf{Q}^{(p)}$ et

$$(II.1) \quad {}^s\mathbf{L}^{(p)'} \mathbf{F} {}^s\mathbf{L}^{(p)} = \mathbf{\Lambda}^{(p)}.$$

L'équation (II.1) s'écrit, sous forme développée,

$$(II.1') \quad \lambda_s^{(p)} = \sum_{tt'} {}^sL_{ts}^{(p)} {}^sL_{t's}^{(p)} F_{tt'}.$$

Cette équation sert de base à l'itération. A partir de (II.1') on obtient, en première approximation,

$$(II.2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta\lambda_s^{(1)} = \sum_{tt'} {}^sL_{ts}^{(1)} {}^sL_{t's}^{(1)} \Delta F_{tt'}, \dots, \\ \Delta\lambda_s^{(p)} = \sum_{tt'} {}^sL_{ts}^{(p)} {}^sL_{t's}^{(p)} \Delta F_{tt'}, \dots, \\ \Delta\lambda_s^{(P)} = \sum_{tt'} {}^sL_{ts}^{(P)} {}^sL_{t's}^{(P)} \Delta F_{tt'}. \end{array} \right.$$

Les $\Delta\lambda_s^{(p)}$ sont les différences entre les $\lambda_s^{(p)}$ observés et les $\lambda_s^{(p)}$ calculés avec la matrice $\mathbf{F}$.

On a donc, pour chaque λ_s , un système de P équations linéaires dont les inconnues, les $\Delta F_{tt'}$, sont en général en nombre beaucoup plus grand que P. On pourra résoudre ce système approximativement en conservant sous le signe $\sum$ seulement P termes.

Les $\Delta F_{tt'}$ négligés dans un système où ils sont multipliés par un coefficient ${}^sL_{ts}^{(p)} {}^sL_{t's}^{(p)}$ petit seront déterminés dans un autre système de P équations.

Cette possibilité de ne conserver que quelques termes sous le signe $\sum$ correspond

symétrie, on doit appliquer ces règles séparément aux fréquences appartenant à chaque type de symétrie.

Lorsque les molécules isotopiques n'appartiennent pas au même groupe de symétrie, on applique ces règles à l'ensemble des fréquences des molécules. De plus, il peut arriver que l'on puisse également les appliquer à certains groupes de fréquences de chaque molécule ([2] p. 185 et 187).

Enfin, Brodersen & Langseth [66] ont montré que, pour des molécules appartenant à certains groupes de symétrie, il existe des règles supplémentaires reliant les fréquences de molécules partiellement substituées aux fréquences de la molécule non substituée et de la molécule totalement substituée.

au fait que dans l'équation (II.1), pour chaque coordonnée normale $Q_s^{(p)}$, les éléments ${}^sL_{ts}^{(p)}$ prépondérants sont en petit nombre, si les coordonnées symétriques ont été bien choisies.

On recommence ensuite le calcul des valeurs propres en utilisant la matrice $F + \Delta F$ et l'on opère l'itération suivante avec la nouvelle collection des ${}^sL_{ts}^{(p)}$ obtenus.

3. Utilisation des données provenant des spectres de rotation ou de vibration-rotation, autres que les fréquences de vibration. — *1.* L'énergie de vibration-rotation d'une molécule est considérée à l'approximation 0 comme la somme des énergies d'un rotateur rigide et d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques. Aux approximations d'ordre supérieur, on tient compte de l'interaction vibration-rotation et de l'anharmonicité des oscillateurs.

a) Les mouvements de déformation interne satisfaisant aux conditions d'Eckart ne s'effectuent pas rigoureusement à moment angulaire nul par rapport au trièdre $Oxyz$.

En effet, une composante sur un axe du trièdre $Oxyz$ du moment angulaire de la molécule s'écrit, en fonction des coordonnées cartésiennes de déplacement $\Delta\alpha_i$,

$$\sum_i m_i [(\alpha_i^0 + \Delta\alpha_i) \Delta\dot{\beta}_i - (\beta_i^0 + \Delta\beta_i) \Delta\dot{\alpha}_i] = \sum_i m_i (\alpha_i^0 \Delta\dot{\beta}_i - \beta_i^0 \Delta\dot{\alpha}_i) + \sum_i m_i (\Delta\alpha_i \Delta\dot{\beta}_i - \Delta\beta_i \Delta\dot{\alpha}_i) \quad (\alpha\beta = xy, yz, zx).$$

Si les déplacements $\Delta\alpha_i$ satisfont aux conditions d'Eckart, le premier terme du second membre est nul. Le deuxième terme,

$$(II.3) \quad p_{(\gamma)} = \sum_i m_i (\Delta\alpha_i \Delta\dot{\beta}_i - \Delta\beta_i \Delta\dot{\alpha}_i),$$

est l'une des trois composantes du moment angulaire interne de la molécule.

Les composantes $p_{(\gamma)}$ peuvent s'écrire en fonction des coordonnées normales $Q_{s\sigma}$ sous la forme

$$(II.4) \quad p_{(\gamma)} = \sum_{s\sigma} \zeta_{s\sigma s' \sigma'}^{(\gamma)} Q_{s\sigma} \dot{Q}_{s' \sigma'}.$$

Les coefficients $\zeta_{s\sigma s' \sigma'}^{(\gamma)}$ sont les coefficients de couplage de Coriolis ⁽³²⁾.

b) La molécule qui vibre est un rotateur déformable. Ses moments et produits d'inertie instantanés par rapport au trièdre $Oxyz$ lié à sa configuration d'équilibre (dont l'origine est au centre de gravité de la molécule et dont les axes sont axes principaux d'inertie) peuvent être développés en fonction des coordonnées normales de vibration $Q_{s\sigma}$:

$$I_{\beta\beta} = I_{\beta\beta}^e + \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{\beta\beta} Q_{s\sigma} + \sum_{s\sigma s' \sigma'} A_{s\sigma s' \sigma'}^{\beta\beta} Q_{s\sigma} Q_{s' \sigma'},$$

$$I_{\beta\gamma} = \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{\beta\gamma} Q_{s\sigma} + \sum_{s\sigma s' \sigma'} A_{s\sigma s' \sigma'}^{\beta\gamma} Q_{s\sigma} Q_{s' \sigma'},$$

⁽³²⁾ On désigne habituellement par I la matrice des coefficients $I_{is\sigma}^\alpha$ qui permet d'exprimer les coordonnées cartésiennes pondérées en fonction des coordonnées normales : $M^{1/2} \alpha = I Q$. Un coefficient $\zeta_{s\sigma s' \sigma'}^{(\gamma)}$ est alors défini par [39]

$$\zeta_{s\sigma s' \sigma'}^{(\gamma)} = \sum_i (I_{is\sigma}^\alpha I_{is' \sigma'}^\beta - I_{is' \sigma'}^\alpha I_{is\sigma}^\beta) \quad (\alpha\beta\gamma = xyz, yzx, xxy).$$

où

$$(II.5) \quad a_{s\sigma}^{\beta\beta} = (\partial I_{\beta\beta} / \partial Q_{s\sigma})_0$$

et

$$(II.5') \quad a_{s\sigma}^{\beta\gamma} = (\partial I_{\beta\gamma} / \partial Q_{s\sigma})_0$$

sont les coefficients de variation des moments et produits d'inertie en fonction des coordonnées normales à partir de la configuration d'équilibre ⁽³³⁾.

En fait, dans l'énergie de vibration-rotation, apparaissent, non pas les coefficients $A_{s\sigma s'\sigma'}^{\beta\beta}$ et $A_{s\sigma s'\sigma'}^{\beta\gamma}$, mais des coefficients différents $A_{s\sigma s'\sigma'}^{\beta\beta}$ et $A_{s\sigma s'\sigma'}^{\beta\gamma}$ qui peuvent être exprimés en fonction des coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\beta}$, $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$, $\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}$ [39].

c) L'anharmonicité des vibrations conduit à tenir compte des termes de degré supérieur à 2 dans l'expression (I.5) de l'énergie potentielle.

d) Quand on tient compte de ces différents effets, l'énergie de vibration-rotation dépend, en plus des paramètres $I_{\beta\beta}^e$ et λ_s , des coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$, $\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}$ et des constantes de force du potentiel anharmonique.

Les coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$ apparaissent dans l'expression de l'énergie de vibration-rotation, en particulier par l'intermédiaire des constantes de distorsion centrifuge. Ces constantes sont en général déterminées à partir des fréquences des raies de rotation.

Parmi les coefficients de Coriolis $\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}$, les plus faciles à déterminer sont ceux associés aux deux composantes d'une vibration doublement dégénérée. Ils sont mesurés à partir des fréquences des raies de vibration-rotation ou de rotation.

Les coefficients du potentiel anharmonique sont déterminés en utilisant, en plus des fréquences de vibration fondamentales, les fréquences harmoniques et de combinaison et les coefficients d'interaction de vibration-rotation α_s [40]. Par ailleurs, chaque fois qu'il existe une résonance de Fermi, on peut déterminer directement un des coefficients du potentiel cubique [41].

e) Les coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$ et $\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}$ sont fonctions des constantes de force du potentiel harmonique. C'est à ce titre que nous les introduisons dans cet exposé comme données supplémentaires pour déterminer le champ de forces.

2. Relations entre les constantes de distorsion centrifuge et les constantes de force. — a) Les constantes de distorsion centrifuge sont des fonctions quadratiques de $a_{s\sigma}^{\beta\gamma} / \omega_s$ qui ont été données par H. H. Nielsen [22]. On peut les écrire sous forme matricielle, en désignant par D la matrice colonne constituée par les constantes de distorsion centrifuge ⁽³⁴⁾,

$$(II.6) \quad D = C [a_{s\sigma}^{\beta\gamma}] \mathbf{A}^{-1} [a_{s\sigma}^{\beta\gamma}]'.$$

La matrice $[a_{s\sigma}^{\beta\gamma}]$ est constituée de telle façon que les coefficients $(\partial I_{\beta\gamma} / \partial Q_{s\sigma})_0$ relatifs à un moment ou un produit d'inertie donné sont placés en ligne.

⁽³³⁾ Les coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\beta}$ et $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$ sont donnés par les relations [39]

$$a_{s\sigma}^{\beta\beta} = 2 \sum_i m_i^{1/2} (\gamma_i^0 l_{is\sigma}^\gamma + \alpha_i^0 l_{is\sigma}^\alpha) \quad \text{et} \quad a_{s\sigma}^{\beta\gamma} = - \sum_i m_i^{1/2} (\beta_i^0 l_{is\sigma}^\gamma + \gamma_i^0 l_{is\sigma}^\beta).$$

⁽³⁴⁾ Si la molécule est une toupie symétrique (c'est-à-dire si elle possède deux moments d'inertie égaux), trois constantes de distorsion centrifuge interviennent dans l'expression des fréquences des raies de rotation ou de vibration-rotation : D_J , D_{JK} et D_K . Si la molécule ne possède aucun élément de symétrie, les constantes de distorsion centrifuge sont au nombre de 9.

Elle a par suite pour dimension $6 \times (3N - 6)$. Rappelons que la matrice Λ^{-1} est formée par les éléments $1/4 \pi^2 c^2 \omega_s^2$. Nous désignons ici par $\mathbf{C}$ une matrice dont beaucoup d'éléments sont nuls et dont les éléments non nuls sont fonctions des moments et produits d'inertie à l'équilibre de la molécule.

On peut écrire

$$(II.7) \quad a_{s\sigma}^{\beta\gamma} = \left(\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial Q_{s\sigma}} \right)_0 = \sum_j \left(\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial R_j} \right)_0 \frac{\partial R_j}{\partial Q_{s\sigma}} = \sum_j I_j^{\beta\gamma} L_{js\sigma},$$

en posant $(\partial I_{\beta\gamma} / \partial R_j)_0 = I_j^{\beta\gamma}$ ou, en notation matricielle,

$$(II.7') \quad \boxed{[a_{s\sigma}^{\beta\gamma}] = [I_j^{\beta\gamma}] \mathbf{L}}.$$

La matrice $[I_j^{\beta\gamma}]$ a pour dimension $6 \times (3N - 6)$. Les coefficients $I_j^{\beta\gamma}$ ne dépendent que des paramètres géométriques et des masses de la molécule. Si la matrice $\mathbf{L}$ est connue, l'équation (II.7') permet de calculer les coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$ ⁽³⁵⁾, puis l'équation (II.6) donne les constantes de distorsion centrifuge. Inversement, la mesure expérimentale de ces constantes fournit des données qui sont reliées aux constantes de force moléculaires par l'intermédiaire des équations (II.6), (II.7') et (I.24).

Si l'on remplace dans l'équation (II.6) la matrice $[a_{s\sigma}^{\beta\gamma}]$ par son expression (II.7'), on obtient

$$(II.8) \quad \mathbf{D} = \mathbf{C} [I_j^{\beta\gamma}] \mathbf{L} \Lambda^{-1} \mathbf{L}' [I_j^{\beta\gamma}]'.$$

Cette équation relie les constantes de distorsion centrifuge aux constantes de force par l'intermédiaire des fréquences de vibration et de la matrice $\mathbf{L}$.

On peut encore écrire l'équation (II.8) sous une autre forme. L'équation (I.24) montre que $\mathbf{L} \Lambda^{-1} \mathbf{L}' = \mathbf{f}^{-1}$. Par suite, (II.8) s'écrit sous la forme

$$(II.9) \quad \mathbf{D} = \mathbf{C} [I_j^{\beta\gamma}] \mathbf{f}^{-1} [I_j^{\beta\gamma}]' \quad (36).$$

Cette équation relie explicitement les constantes de distorsion centrifuge aux constantes de force ; mais il est souvent commode d'utiliser l'équation (II.6) où apparaissent les coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$.

b) *Calcul des coefficients $I_j^{\beta\gamma}$.* — Si $\beta = \gamma$, on a par définition

⁽³⁵⁾ Amat & Henry [29] ont donné les expressions reliant les sommes de carrés ou de produits des coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$ au nombre d'atomes de la molécule et à ses moments d'inertie à l'équilibre. Dans le problème qui nous intéresse, l'application de ces formules permet de contrôler la correction et la précision des calculs. Ces mêmes auteurs donnent les règles qui permettent de prévoir quels sont les coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$ nuls a priori pour des raisons de symétrie dans une molécule donnée.

Signalons que des expressions des coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$ ont été données récemment par Herschbach, Dudley & Laurie [42] en fonction des vecteurs s_{ji} de Wilson et Eliashevich. Ces expressions présentent l'inconvénient de faire intervenir les matrices $\mathbf{L}^{-1}$ au lieu des matrices $\mathbf{L}$ comme le fait l'équation (II.7').

⁽³⁶⁾ Cette équation peut se déduire directement des travaux de Kivelson & Wilson [3, 4]. Ces auteurs ont en effet montré que les constantes de distorsion centrifuge utilisées par H. H. Nielsen sont des combinaisons linéaires de coefficients $\tau_{\alpha\beta, \gamma\delta}$ dont l'expression en fonction des constantes de force, dans l'hypothèse des oscillations harmoniques, est

$$\tau_{\alpha\beta, \gamma\delta} = - \frac{1}{2 I_{\alpha\alpha}^e I_{\beta\beta}^e I_{\gamma\gamma}^e I_{\delta\delta}^e} \sum_{jj'} \{ J_{\alpha\beta}^{(j)} \}_0 \{ J_{\gamma\delta}^{(j')} \}_0 (\mathbf{f}^{-1})_{jj'},$$

avec $\{ J_{\alpha\beta}^{(j)} \}_0 = (\partial I_{\alpha\beta} / \partial R_j)_0$.

$$(II.10) \quad I_j^{\beta\beta} = (\partial I_{\beta\beta} / \partial R_j)_0,$$

$$(II.11) \quad I_{\beta\beta} = \sum_i m_i (\alpha_i^2 + \gamma_i^2).$$

Si $\beta \neq \gamma$, on a

$$(II.10') \quad I_j^{\beta\gamma} = (\partial I_{\beta\gamma} / \partial R_j)_0,$$

$$(II.11') \quad I_{\beta\gamma} = - \sum_i m_i \beta_i \gamma_i,$$

$\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ étant les coordonnées de l'atome i par rapport au trièdre $Oxyz$ lié à la configuration d'équilibre de la molécule.

Un coefficient $I_j^{\beta\gamma}$ quelconque ($\beta = \gamma$ ou $\beta \neq \gamma$) peut s'écrire

$$(II.12) \quad I_j^{\beta\gamma} = \sum_{\alpha,1} \left\{ \frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial (\Delta\alpha_i)} \right\}_0 \frac{\partial (\Delta\alpha_i)}{\partial R_j} = \sum_{\alpha,1} I_{\alpha 1}^{\beta\gamma} A_{\alpha}^{1j},$$

où les A_{α}^{1j} sont des éléments de la matrice $\mathbf{A}$ définie par l'équation (I.35) et où les coefficients $I_{\alpha 1}^{\beta\gamma}$ sont définis par

$$(II.13) \quad I_{\alpha 1}^{\beta\gamma} = \left\{ \frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial (\Delta\alpha_i)} \right\}_0.$$

En désignant par $[I_{\alpha i}^{\beta\gamma}]$ la matrice de dimension $6 \times 3 \mathcal{N}$ constituée par les éléments $I_{\alpha i}^{\beta\gamma}$, l'équation (II.12) s'écrit, sous forme matricielle,

$$(II.12') \quad [I_j^{\beta\gamma}] = [I_{\alpha i}^{\beta\gamma}] \mathbf{A}.$$

Les éléments de la matrice $[I_{\alpha i}^{\beta\gamma}]$ qui sont définis par (II.13) sont aisément calculables à partir des expressions (II.11) et (II.11') :

$$(II.14) \quad \begin{cases} I_{\alpha 1}^{\beta\beta} = \left\{ \frac{\partial I_{\beta\beta}}{\partial (\Delta\alpha_i)} \right\}_0 = \begin{cases} 2 m_i \alpha_i^0 & \text{si } \alpha \neq \beta \\ 0 & \text{si } \alpha = \beta \end{cases} \\ I_{\alpha 1}^{\beta\gamma} = \left\{ \frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial (\Delta\alpha_i)} \right\}_0 = \begin{cases} 0 & \text{si } \alpha \neq \beta, \gamma \quad (\beta \neq \gamma) \\ -m_i \gamma_i^0 & \text{si } \alpha = \beta \end{cases} \end{cases}$$

Rappelons que $\alpha_i^0, \beta_i^0, \gamma_i^0$ désignent les coordonnées à l'équilibre de l'atome i par rapport au trièdre $Oxyz$.

Nous avons vu que, dans la pratique du calcul, il est commode d'utiliser, non pas la matrice $\mathbf{A}$, mais une matrice $\mathbf{A}_0$ définie par la relation (I.44), $\mathbf{B} \mathbf{A}_0 = \mathbf{E}$, et qui en fait permet de relier les coordonnées internes à des coordonnées cartésiennes de déplacement ne satisfaisant pas aux conditions d'Eckart.

Si on remplace dans l'équation (II.12') la matrice $\mathbf{A}$ par son expression en fonction d'une matrice $\mathbf{A}_0$, on obtient

$$(II.15) \quad [I_j^{\beta\gamma}] = [I_{\alpha i}^{\beta\gamma}] (\mathbf{A}_0 - \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{A}_0).$$

On aurait pu également retrouver cette expression en écrivant les coefficients de variation des moments et produits d'inertie en fonction des coordonnées cartésiennes de déplacement sous la forme

$$\left\{ \frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial (\Delta\alpha_i)} \right\}_0 = \sum_j \left(\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial R_j} \right)_0 \frac{\partial R_j}{\partial (\Delta\alpha_i)} + \sum_p \left(\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial \mathcal{R}_p} \right)_0 \frac{\partial \mathcal{R}_p}{\partial (\Delta\alpha_i)}$$

ou

$$(II.16) \quad I_{\alpha i}^{\beta\gamma} = \sum_j I_j^{\beta\gamma} B_{ji}^{\alpha} + \sum_p I_p^{\beta\gamma} b_{pi}^{\alpha},$$

expression dans laquelle les B_{ji}^α et b_{pi}^α sont les éléments des matrices $\mathbf{B}$ et $\mathbf{b}$ définis par (I.28) et (I.31) et où on a posé

$$(II.17) \quad (\partial I_{\beta\gamma} / \partial \mathcal{R}_p)_0 = I_p^{\beta\gamma}.$$

L'équation (II.16) s'écrit, sous forme matricielle,

$$[I_{\alpha i}^{\beta\gamma}] = [I_j^{\beta\gamma}] \mathbf{B} + [I_p^{\beta\gamma}] \mathbf{b};$$

la matrice $[I_p^{\beta\gamma}]$ a pour dimension 6×6 . Multiplions à droite par une matrice $\mathbf{A}_0$:

$$[I_{\alpha i}^{\beta\gamma}] \mathbf{A}_0 = [I_j^{\beta\gamma}] \mathbf{B} \mathbf{A}_0 + [I_p^{\beta\gamma}] \mathbf{b} \mathbf{A}_0.$$

En tenant compte de la définition (I.44) d'une matrice $\mathbf{A}_0$, cette équation permet d'exprimer la matrice $[I_j^{\beta\gamma}]$ de la façon suivante :

$$(II.18) \quad [I_j^{\beta\gamma}] = [I_{\alpha i}^{\beta\gamma}] \mathbf{A}_0 - [I_p^{\beta\gamma}] \mathbf{b} \mathbf{A}_0 \quad (37).$$

C'est l'équation (II.18) que nous utiliserons pour calculer les coefficients $I_j^{\beta\gamma}$. Elle est bien identique à l'équation (II.15), puisque

$$I_p^{\beta\gamma} = \left(\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial \mathcal{R}_p} \right)_0 = \sum_{\alpha, i} \left\{ \frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial (\Delta \alpha_i)} \right\}_0 \frac{\partial (\Delta \alpha_i)}{\partial \mathcal{R}_p}$$

ou sous forme matricielle, en tenant compte de (II.13), (I.35) et (I.43),

$$(II.19) \quad [I_p^{\beta\gamma}] = [I_{\alpha i}^{\beta\gamma}] \mathbf{a} = [I_{\alpha i}^{\beta\gamma}] \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1}.$$

L'équation (II.19) permet de calculer les éléments de la matrice $[I_p^{\beta\gamma}]$ en utilisant les éléments de la matrice $\mathbf{b}$ donnés par (I.8) et (I.9), ceux de la matrice $[I_{\alpha i}^{\beta\gamma}]$ donnés par (II.14) et ceux de la matrice $\mathbf{N}$ donnés par (I.42).

Les axes du trièdre *Oxyz* étant les axes principaux d'inertie de la molécule, on obtient, comme éléments de la matrice $[I_p^{\beta\gamma}]$,

$$(II.20) \quad I_{T_\alpha}^{\beta\gamma} = \left(\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial T_\alpha} \right)_0 = 0 \text{ quels que soient } \alpha, \beta, \gamma$$

$$I_{R_\alpha}^{\beta\gamma} = \left(\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial R_\alpha} \right)_0 = \begin{cases} 0 & \text{si } \beta = \gamma \\ 0 & \text{si } \beta \neq \gamma \text{ et } \alpha = \beta \text{ ou } \gamma \\ \varepsilon \left\{ 2 \left[\sum_i m_i (\gamma_i^0)^2 / I_{\alpha\alpha}^c \right] - 1 \right\} = \varepsilon \left\{ 1 - \left[2 \sum_i m_i (\beta_i^0)^2 / I_{\alpha\gamma}^c \right] \right\} \end{cases}$$

avec $\varepsilon = +1$ si $\alpha \beta \gamma = xyz, yxz, zxy$
 $\varepsilon = -1$ si $\alpha \beta \gamma = xzy, yxz, zyx$

c) Nous utiliserons en fait dans les calculs les coordonnées internes symétriques $S_{i\sigma}$. L'équation (II.8) s'écrit, en fonction de ces coordonnées,

(37) L'application de l'équation (II.18) pour calculer les coefficients $(\partial I_{\beta\gamma} / \partial R_j)_0$ peut se comparer à la méthode proposée par Kivelson & Wilson [4]. Cette méthode consiste à calculer les variations des moments et produits d'inertie provoquées par des déplacements des noyaux, à partir de leur position d'équilibre, qui font varier chaque coordonnée interne une à une, mais qui ne satisfont pas aux conditions d'Eckart, puis à retrancher les contributions dues aux translations et rotations induites par ces déplacements.

Ces auteurs donnent des formules applicables pour chaque type de coordonnées internes; l'utilisation de ces formules oblige à se référer constamment à la configuration de la molécule et nécessite de nombreuses conventions pour la numérotation des atomes en particulier.

L'avantage de l'équation (II.18) est de permettre un calcul très systématique, une fois la matrice $\mathbf{B}$ établie. De plus, nous utiliserons une formulation tout à fait analogue pour calculer les coefficients de variation des composantes du moment dipolaire de la molécule en fonction des coordonnées internes.

$$(II.21) \quad D = C [I_{t\sigma}^{\beta\gamma}]^S L \Lambda^{-1} {}^S L' [I_{t\sigma}^{\beta\gamma}]' = C [I_{t\sigma}^{\beta\gamma}] F^{-1} [I_{t\sigma}^{\beta\gamma}]',$$

avec

$$(II.22) \quad I_{t\sigma}^{\beta\gamma} = (\partial I_{\beta\gamma} / \partial S_{t\sigma})_0.$$

Les coefficients $I_{t\sigma}^{\beta\gamma}$ associés aux coordonnées internes symétriques seront calculés au moyen de la formule

$$(II.23) \quad [I_{t\sigma}^{\beta\gamma}] = [I_{\alpha i}^{\beta\gamma}]^S A_0 - [I_p^{\beta\gamma}]^b {}^S A_0.$$

Rappelons que si dans un type de symétrie contenant des coordonnées internes symétriques $S_{t\sigma}$, il n'existe ni translation, ni rotation, les éléments de la matrice ${}^b {}^S A_0$ correspondant à ce type de symétrie sont nuls.

Par suite,

si aucune rotation n'appartient au même type de symétrie qu'une coordonnée symétrique particulière $S_{t\sigma}$, on a

$$(II.24) \quad I_{t\sigma}^{\beta\gamma} = \sum_{\alpha, i} I_{\alpha i}^{\beta\gamma} ({}^S A_0)_{\alpha}^{it\sigma};$$

si une ou plusieurs rotations appartiennent au même type de symétrie que la coordonnée $S_{t\sigma}$, on a

$$(II.25) \quad I_{t\sigma}^{\beta\gamma} = \sum_{\alpha, i} I_{\alpha i}^{\beta\gamma} ({}^S A_0)_{\alpha}^{it\sigma} - \sum_{\delta} \sum_{\alpha, i} \left(\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial R_{\delta}} \right)_0 b_{R_{\delta}, i}^{\alpha} ({}^S A_0)_{\alpha}^{it\sigma},$$

avec $\delta = x, y, z$.

3. *Relations entre les coefficients de couplage de Coriolis et les constantes de force.* — a) Nous avons vu que, par définition, les coefficients de couplage de Coriolis sont tels que le moment angulaire interne de la molécule s'écrit en fonction des coordonnées normales sous la forme (II.4) ou encore, en notation matricielle,

$$(II.4') \quad P_{(\gamma)} = Q' [\zeta_{s\sigma s' \sigma'}^{(\gamma)}] \dot{Q}.$$

La matrice $[\zeta_{s\sigma s' \sigma'}^{(\gamma)}]$ a pour dimension $(3N - 6) \times (3N - 6)$. C'est une matrice antisymétrique.

Remplaçons dans l'expression (II.4') les matrices Q et $\dot{Q}$ par leurs valeurs tirées de (I.23) :

$$(II.26) \quad P_{(\gamma)} = R' (L^{-1})' [\zeta_{s\sigma s' \sigma'}^{(\gamma)}] L^{-1} \dot{R}.$$

On peut poser

$$(II.27) \quad [\xi_{jj'}^{(\gamma)}] = (L^{-1})' [\zeta_{s\sigma s' \sigma'}^{(\gamma)}] L^{-1},$$

de sorte que (II.26) s'écrit

$$(II.28) \quad P_{(\gamma)} = R' [\xi_{jj'}^{(\gamma)}] \dot{R}.$$

Les coefficients $[\xi_{jj'}^{(\gamma)}]$ peuvent être appelés coefficients de couplage de Coriolis associés aux coordonnées internes. Ils ne dépendent que des paramètres géométriques et des masses de la molécule.

De l'équation (II.27), on tire

$$(II.29) \quad [\zeta_{s\sigma s' \sigma'}^{(\gamma)}] = L' [\xi_{jj'}^{(\gamma)}] L \quad (38).$$

(38) De même que pour les coefficients $a_{s\sigma}^{\beta\gamma}$, Amat & Henry [29] donnent les règles qui permettent de prévoir quels sont les coefficients $\zeta_{s\sigma s' \sigma'}^{(\gamma)}$ nuls a priori et les relations existant entre certains d'entre eux dans une molécule donnée.

Si l'on connaît la matrice $\mathbf{L}$ cette équation permet de calculer les coefficients de Coriolis $\zeta_{\text{ss}\sigma'\sigma'}^{(\gamma)}$ associés aux coordonnées normales. Inversement, la mesure expérimentale de ces coefficients fournit des données supplémentaires pour atteindre les constantes de force moléculaires par l'intermédiaire des équations (II.29) et (I.24) qui fournissent

$$[\zeta_{\text{ss}\sigma'\sigma'}^{(\gamma)}] = \mathbf{A} \mathbf{L}^{-1} \mathbf{f}^{-1} [\zeta_{jj'}^{(\gamma)}] \mathbf{f}^{-1} (\mathbf{L}^{-1})' \mathbf{A}.$$

b) *Calcul des coefficients $\zeta_{jj'}^{(\gamma)}$.* — L'expression (II.3) d'une composante $p_{(\gamma)}$ du moment angulaire interne de la molécule s'écrit, sous forme matricielle [5],

$$(II.3') \quad \mathbf{p}_{(\gamma)} = \boldsymbol{\alpha}' \mathcal{M}^{(\gamma)} \dot{\boldsymbol{\alpha}}.$$

$\mathcal{M}^{(\gamma)}$ désigne une matrice carrée de dimension $3N \times 3N$. Si la matrice ligne $\boldsymbol{\alpha}'$ a la forme

$$\boldsymbol{\alpha}' = [\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots, \Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i, \dots, \Delta x_N, \Delta y_N, \Delta z_N],$$

la sous-matrice de $\mathcal{M}^{(\gamma)}$ associée à un atome i a la forme ⁽³⁹⁾

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_i \\ 0 & -m_i & 0 \end{bmatrix} \text{ si } \gamma = x, \quad \begin{bmatrix} 0 & 0 & -m_i \\ 0 & 0 & 0 \\ m_i & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ si } \gamma = y \text{ et } \begin{bmatrix} 0 & m_i & 0 \\ -m_i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ si } \gamma = z.$$

L'expression (II.3') ne possède un sens que si les conditions d'Eckart sont satisfaites. Par suite, on peut y remplacer la matrice $\boldsymbol{\alpha}$ par $\mathbf{A} \mathbf{R}$ [l'équation (I.35) se réduit à $\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{A} \mathbf{R}$]. Il vient

$$(II.30) \quad \mathbf{p}_{(\gamma)} = \mathbf{R}' \mathbf{A}' \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{A} \dot{\mathbf{R}}.$$

En comparant les équations (II.30) et (II.28), on obtient

$$(II.31) \quad [\xi_{jj'}^{(\gamma)}] = \mathbf{A}' \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{A}.$$

Si on remplace dans l'équation (II.31) $\mathbf{A}$ par son expression en fonction d'une matrice $\mathbf{A}_0$ (I.45), on obtient

$$[\xi_{jj'}^{(\gamma)}] = (\mathbf{A}_0' - \mathbf{A}_0' \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{M}^{-1}) \mathcal{M}^{(\gamma)} (\mathbf{A}_0 - \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{A}_0).$$

Développons le deuxième membre de cette équation :

$$\begin{aligned} [\xi_{jj'}^{(\gamma)}] &= \mathbf{A}_0' \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{A}_0 - \mathbf{A}_0' \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{M}^{-1} \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{A}_0 - \\ &\quad - \mathbf{A}_0' \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_0' \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{M}^{-1} \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{A}_0. \end{aligned}$$

Si l'on pose

$$(II.32) \quad \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{M}^{-1} \mathcal{M}^{(\gamma)} = \mathcal{J}^{(\gamma)}$$

et

$$(II.33) \quad \mathbf{N}^{-1} \mathbf{b} \mathbf{M}^{-1} \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} = \mathcal{K}^{(\gamma)},$$

l'équation précédente peut s'écrire

$$(II.34) \quad [\xi_{jj'}^{(\gamma)}] = \mathbf{A}_0' \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{A}_0 - (\mathbf{b} \mathbf{A}_0)' \mathcal{J}^{(\gamma)} \mathbf{A}_0 + [(\mathbf{b} \mathbf{A}_0)' \mathcal{J}^{(\gamma)} \mathbf{A}_0]' + (\mathbf{b} \mathbf{A}_0)' \mathcal{K}^{(\gamma)} \mathbf{b} \mathbf{A}_0.$$

⁽³⁹⁾ Le plus souvent, on choisit cependant l'ordre des coordonnées cartésiennes de déplacement de telle sorte que la matrice $\boldsymbol{\alpha}$ ait la forme donnée au paragraphe I.4.1a, c'est-à-dire

$$\boldsymbol{\alpha}' = [\Delta x_1 \dots \Delta x_i \dots \Delta x_N, \Delta y_1 \dots \Delta y_i \dots \Delta y_N, \Delta z_1 \dots \Delta z_i \dots \Delta z_N].$$

On obtient la matrice $\mathcal{M}^{(\gamma)}$ correspondante en réarrangeant les lignes et les colonnes de la matrice $\mathcal{M}^{(\gamma)}$ donnée dans le texte.

La matrice $\mathcal{J}^{(\gamma)}$ est une matrice rectangle de dimension $6 \times 3N$ et la matrice $\mathcal{K}^{(\gamma)}$ une matrice carrée de dimension 6×6 .

Les axes du trièdre $Oxyz$ étant les axes principaux d'inertie de la molécule, les seuls éléments de la matrice $\mathcal{J}^{(\gamma)}$ qui ne sont pas nuls sont les suivants [calculés à partir de l'équation (II.32)] :

$$(II.35) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{J}_{T\delta,1}^{(\gamma)\alpha} = \varepsilon m_1 / \mathcal{M}, \quad \text{avec } \varepsilon = +1 \text{ si } \alpha\gamma\delta = xyz, yzx, zxy \\ \quad \quad \quad \text{et } \varepsilon = -1 \text{ si } \alpha\gamma\delta = xzy, yxz, zyx, \\ \mathcal{J}_{R\delta,1}^{(\gamma)\alpha} = -m_i \alpha_i^0 / I_{\delta\delta}^e \quad \text{si } \gamma = \delta \neq \alpha, \\ \mathcal{J}_{R\delta,1}^{(\gamma)\alpha} = m_i \gamma_i^0 / I_{\delta\delta}^e \quad \text{si } \alpha = \delta \neq \gamma. \end{array} \right.$$

Parmi les éléments de la matrice $\mathcal{K}^{(\gamma)}$, seuls sont différents de 0 les éléments suivants [calculés à partir de l'équation (II.33)] :

$$(II.36) \quad \lambda_{T\alpha T\beta}^{(\gamma)} = \varepsilon / \mathcal{M}, \quad \lambda_{R\alpha R\beta}^{(\gamma)} = \varepsilon \sum_i m_i (\gamma_i^0)^2 / I_{\alpha\alpha}^e I_{\beta\beta}^e,$$

avec $\varepsilon = +1$ si $\alpha\beta\gamma = xyz, yzx, zxy$ et $\varepsilon = -1$ si $\alpha\beta\gamma = xzy, yxz, zyx$.

Nous voyons que les matrices $\mathbf{A}_0$ et $\mathbf{bA}_0$ qui nous ont déjà servi à calculer les matrices $\mathbf{A}$, $\mathbf{g}^{-1}$ et $[f_{jj}^{(\gamma)}]$, nous permettent aussi de calculer la matrice $[\xi_{jj}^{(\gamma)}]$ d'une façon commode (40).

c) Si l'on effectue les calculs en fonction de coordonnées internes symétriques $S_{\sigma\sigma'}$, on a

$$(II.37) \quad [\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}] = {}^S \mathbf{L}' [\xi_{\text{tot}\sigma\sigma'}^{(\gamma)}] {}^S \mathbf{L},$$

avec

$$(II.38) \quad [\xi_{\text{tot}\sigma\sigma'}^{(\gamma)}] = {}^S \mathbf{A}' \mathcal{M}^{(\gamma)} {}^S \mathbf{A}.$$

(40) Nous devons remarquer que Polo [5] a obtenu une expression de la matrice $[\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}]$ analogue à l'expression (II.29), la matrice que nous appelons $[\xi_{jj}^{(\gamma)}]$ étant désignée par $\mathbf{C}_v^{(\gamma)}$. Cependant, Polo préfère utiliser une autre équation pour calculer $[\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}]$.

En remplaçant dans (II.29) la matrice $[\xi_{jj}^{(\gamma)}]$ par son expression (II.31), on obtient

$$[\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}] = \mathbf{L}' \mathbf{A}' \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{A} \mathbf{L}.$$

Or, en comparant les équations (I.36) et (I.38) respectivement aux équations (I.51) et (I.33'), on voit que $\mathbf{A} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' \mathbf{g}^{-1}$. Par suite, on obtient

$$[\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}] = \mathbf{L}' \mathbf{g}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' \mathbf{g}^{-1} \mathbf{L}$$

ou, en utilisant l'équation (I.25),

$$[\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}] = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' (\mathbf{L}^{-1})'.$$

Polo pose $\mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathcal{M}^{(\gamma)} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' = \mathbf{C}_v^{(\gamma)}$, ce qui permet d'écrire

$$[\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}] = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{C}_v^{(\gamma)} (\mathbf{L}^{-1})'.$$

C'est l'équation que Polo utilise pour calculer $[\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}]$. On peut obtenir les éléments de la matrice $\mathbf{C}_v^{(\gamma)}$ en effectuant les produits vectoriels des vecteurs $\vec{s}_{ji}$ de Wilson et Eliashevich.

Il nous semble intéressant cependant d'employer l'expression (II.29) pour calculer $[\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^{(\gamma)}]$ pour les raisons suivantes :

c'est la matrice $\mathbf{L}$ qui intervient et non la matrice $\mathbf{L}^{-1}$ comme dans la méthode de Polo, ce qui est plus commode puisque l'on doit calculer $\mathbf{L}^{-1}$ au moyen de la formule $\mathbf{L}^{-1} = \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{L}' \mathbf{f}$ [tirée de (I.24)] ;

la méthode de calcul de $[\xi_{jj}^{(\gamma)}]$ que nous avons donnée fait intervenir les matrices $\mathbf{A}_0$ et $\mathbf{bA}_0$ qui permettent de calculer aussi plusieurs autres coefficients, d'où une formulation cohérente et une méthode de calcul systématique.

On calculera en fait cette matrice à l'aide d'une formule analogue à (II.34) ⁽⁴¹⁾ :

$$(II.39) \quad \left[\xi_{tot'\sigma'}^{(\gamma)} \right] = {}^s A_0' \mathcal{M}^{(\gamma)} {}^s A_0 - (b {}^s A_0)' \mathcal{J}^{(\gamma)} {}^s A_0 + \\ + [(b {}^s A_0)' \mathcal{J}^{(\gamma)} {}^s A_0]' + (b {}^s A_0)' \mathcal{K}^{(\gamma)} b {}^s A_0 .$$

4. *Introduction de ces données dans le calcul des constantes de force.* — Le nombre de molécules pour lesquelles les coefficients d'interaction vibration-rotation ont été mesurés est relativement restreint. D'autre part, ils sont reliés au champ de forces moléculaire d'une façon moins directe que les fréquences de vibration.

Ces deux raisons expliquent qu'on ait jusqu'à présent assez peu utilisé ⁽⁴²⁾ ces coefficients pour calculer les constantes de force dans le cas de molécules contenant plus de trois atomes, bien qu'ils constituent d'excellentes données.

C'est Mills qui récemment a utilisé le plus systématiquement ces coefficients, conjointement avec les fréquences, pour décrire avec la meilleure précision le champ de forces de molécules contenant plus de trois atomes : CH₄ [6], CH₃F, CH₃Cl, CH₃Br, CH₃I [7].

Il s'agit alors de déterminer les constantes de force qui rendent compte au mieux, non seulement des fréquences de vibration de plusieurs molécules isotopiques mais aussi des coefficients d'interaction vibration-rotation dont on possède les valeurs expérimentales. Afin d'inclure ces données dans le calcul des constantes de force par itérations successives, méthode dont nous avons déjà parlé au sujet de l'utilisation des fréquences, Mills a établi les formules qui permettent d'évaluer l'effet, sur chaque constante de distorsion centrifuge et sur chaque coefficient de Coriolis, de la variation de chaque constante de force [38]. Ces formules, obtenues en appliquant une méthode de perturbation au premier ordre, donnent les expressions des coefficients $\partial \tau_{\beta\gamma, \alpha\delta} / \partial F_{tt'}$ ⁽⁴³⁾ et $\partial \zeta_{ss'\sigma'} / \partial F_{tt'}$ en fonction des coefficients $F_{tt'}$, ${}^s L_{ts}$, λ_s , $\zeta_{ss'\sigma'}$.

Remarquons que, dans le cas des fréquences, on avait (voir § II.2b)

$$(II.40) \quad \partial \lambda_s / \partial F_{tt'} = 2 {}^s L_{ts} {}^s L_{t's} \quad (t \neq t') ,$$

$$(II.40') \quad \partial \lambda_s / \partial F_{tt} = {}^s L_{ts}^2 .$$

Lorsque l'on a effectué le calcul des coefficients λ_s , ${}^s L_{ts}$, $\zeta_{ss'\sigma'}^{(\gamma)}$, D en utilisant une matrice F , choisie a priori aussi proche que possible de la matrice F convenable, on cherche les variations à apporter aux éléments $F_{tt'}$, afin de rapprocher les diffé-

⁽⁴¹⁾ B. N. Cyvin, S. J. Cyvin & L. A. Kristiansen [64] calculent les éléments de la matrice $\bar{C}_v^{(\gamma)}$ de Polo (c'est-à-dire nos coefficients $\xi_{jj'}^{(\gamma)}$) en utilisant la méthode vectorielle.

⁽⁴²⁾ Parmi les auteurs qui ont utilisé ces coefficients, citons par exemple Chang pour les halogénures de méthyle [43], Cleveland et ses collaborateurs pour le méthylacétylène [44].

⁽⁴³⁾ On peut écrire l'équation (II.21) sous la forme

$$D = C [t_{\beta\gamma, \alpha\delta}] \quad (\alpha, \delta = x, y, z) ,$$

où l'on a posé $[t_{\beta\gamma, \alpha\delta}] = [I_{t\sigma}^{\beta\gamma}] F^{-1} [I_{t\sigma}^{\alpha\gamma}]'$. Les éléments $\tau_{\beta\gamma, \alpha\delta}$ sont reliés aux éléments $t_{\beta\gamma, \alpha\delta}$ par

$$\tau_{\beta\gamma, \alpha\delta} = -t_{\beta\gamma, \alpha\delta} / 2 I_{\alpha\alpha}^c I_{\beta\beta}^e I_{\gamma\gamma}^e I_{\delta\delta}^e .$$

rentes valeurs calculées des valeurs expérimentales, en résolvant le système d'équations linéaires en $\Delta F_{tt'}$ suivant

$$(II.41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta \lambda_s^{(p)} = \sum_{tt'} \left(\frac{\partial \lambda_s^{(p)}}{\partial F_{tt'}} \right) \Delta F_{tt'}, \\ \Delta D^{(p)} = \text{combinaisons linéaires de } \sum_{tt'} \left(\frac{\partial D^{(p)}}{\partial F_{tt'}} \right) \Delta F_{tt'}, \\ \Delta (\zeta_{ss's'}^{(\gamma)})^{(p)} = \sum_{tt'} \left[\frac{\partial (\zeta_{ss's'}^{(\gamma)})^{(p)}}{\partial F_{tt'}} \right] \Delta F_{tt'}, \end{array} \right.$$

avec $\Delta \lambda_s^{(p)} = (\lambda_s^{(p)})_{\text{observé}} - (\lambda_s^{(p)})_{\text{calculé}},$
 $\Delta D^{(p)} = (D^{(p)})_{\text{observé}} - (D^{(p)})_{\text{calculé}},$
 $\Delta (\zeta_{ss's'}^{(\gamma)})^{(p)} = (\zeta_{ss's'}^{(\gamma)})_{\text{observé}}^{(p)} - (\zeta_{ss's'}^{(\gamma)})_{\text{calculé}}^{(p)},$

l'indice supérieur (p) se rapportant à chaque molécule isotopique dont on dispose et pour laquelle on a pu mesurer les λ , D et ζ .

Dans le système d'équations (II.41), les coefficients de $\Delta F_{tt'}$ sont donnés, en fonction des éléments du calcul précédent, par les relations (II.40) et par les relations développées par Mills.

4. Utilisation des amplitudes moyennes de vibration entre deux atomes. —

a) Soit deux atomes i et i' dans une molécule, $r_{ii'}^t$ leur distance à un instant quelconque t et $r_{ii'}^0$ leur distance dans la configuration d'équilibre. On appelle amplitude moyenne de vibration entre les deux atomes i et i' la quantité

$$(II.42) \quad \sqrt{\overline{\Delta r_{ii'}^2}} = \sqrt{\overline{(r_{ii'}^t - r_{ii'}^0)^2}}$$

et $\overline{\Delta r_{ii'}^2}$ est le carré moyen de l'amplitude de vibration entre ces atomes. Cette grandeur peut être mesurée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X ou de diffraction des électrons.

b) Par ailleurs, on montre que, dans l'hypothèse des oscillations harmoniques, le carré moyen de l'amplitude d'une coordonnée normale Q_{sg} est donné par la formule [45]

$$(II.43) \quad \overline{Q_{sg}^2} = \frac{\hbar}{8 \pi^2 \omega_s} \coth \frac{\hbar \omega_s}{2 k T} \quad (44),$$

$\hbar$ étant la constante de Planck, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. On a aussi

$$\overline{Q_{sg} Q_{s's'}} = 0 \quad (44).$$

c) On peut définir une matrice Δ diagonale formée par les éléments $\overline{Q_{sg}^2}$. On écrit, en notation matricielle [10],

$$(II.44) \quad \Delta = \overline{Q Q'}.$$

De même on peut définir une matrice Σ non diagonale telle que

$$(II.45) \quad \Sigma = \overline{R R'}$$

(44) Ces relations sont établies en utilisant les fonctions d'onde d'oscillateurs harmoniques et en effectuant une sommation sur tous les états vibrationnels possibles compte tenu de la répartition de Boltzmann.

dont les éléments diagonaux sont les carrés moyens $\overline{R_j^2}$ des amplitudes des coordonnées internes.

Dans l'équation (II.45), remplaçons la matrice $\mathbf{R}$ par sa valeur tirée de (I.23) ; on obtient, en tenant compte de (II.44),

$$(II.46) \quad \mathbf{\Sigma} = \mathbf{L} \overline{\mathbf{Q} \mathbf{Q}'} \mathbf{L}' = \mathbf{L} \mathbf{\Delta} \mathbf{L}'.$$

En particulier, pour les termes diagonaux de $\mathbf{\Sigma}$, on a, en tenant compte de (II.43),

$$(II.47) \quad \overline{R_j^2} = \sum_{s\sigma} L_{js\sigma}^2 \overline{Q_{s\sigma}^2} = \sum_{s\sigma} L_{js\sigma}^2 \frac{h}{8 \pi^2 \omega_s} \coth \frac{h \omega_s}{2 k T}.$$

Etant donné notre choix d'un système de coordonnées de valence, la formule (II.47) donne directement le carré moyen de l'amplitude de vibration entre deux atomes joints par une liaison ; en effet, l'une des coordonnées R_j est la variation de longueur de cette liaison.

Pour obtenir le carré moyen de l'amplitude de vibration entre atomes non liés, il est nécessaire d'effectuer une transformation de coordonnées pour relier les variations de distance entre atomes non liés aux coordonnées R_j , c'est-à-dire aux variations de longueurs des liaisons et aux variations d'angles ⁽⁴⁵⁾.

Il est autrement dit souhaitable de passer du système des coordonnées internes de valence R_j à un autre système de coordonnées internes R_i^c constituées par les variations de distances entre atomes.

Soit $\mathbf{W}$ la matrice de transformation qui permet de passer d'un ensemble de coordonnées à l'autre :

$$(II.48) \quad \mathbf{R}^c = \mathbf{W} \mathbf{R}.$$

Si l'on définit une matrice $\mathbf{\Sigma}^c = \overline{\mathbf{R}^c (\mathbf{R}^c)'} = \overline{\mathbf{R}^c (\mathbf{R}')^c}$ et si l'on reporte dans cette expression la valeur de $\mathbf{R}^c$ tirée de (II.48), on obtient $\mathbf{\Sigma}^c = \mathbf{W} \mathbf{R} \mathbf{R}' \mathbf{W}' = \mathbf{W} \mathbf{\Sigma} \mathbf{W}'$ ou, en tenant compte de (II.46),

$$(II.49) \quad \boxed{\mathbf{\Sigma}^c = \mathbf{W} \mathbf{L} \mathbf{\Delta} \mathbf{L}' \mathbf{W}'}.$$

En particulier, les termes diagonaux de $\mathbf{\Sigma}^c$ sont donnés par

$$(II.50) \quad \boxed{(\overline{R_1^c})^2 = \sum_{s\sigma} \left(\sum_j W_{1j} L_{js\sigma} \right)^2 \frac{h}{8 \pi^2 \omega_s} \coth \frac{h \omega_s}{2 k T}}.$$

L'équation (II.50) permet dans tous les cas de relier les amplitudes moyennes de vibration entre atomes, que l'on mesure expérimentalement, aux constantes de force par l'intermédiaire des fréquences de vibration et des éléments $L_{js\sigma}$.

d) Morino & Hirota [8] ont montré que, en tenant compte seulement des deux premiers termes du développement de la cotangente hyperbolique, la matrice $\mathbf{\Delta}$ peut s'écrire sous la forme

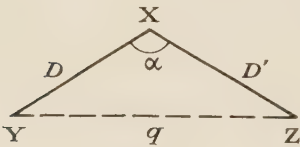


FIG. 1.

⁽⁴⁵⁾ Exemple. — Soit (fig. 1) XY et XZ deux liaisons de longueur D et D' formant un angle α . Soit q la distance YZ. On a

$$\Delta q = \frac{D^0}{q^0} \frac{D'^0 \cos \alpha^0}{q^0} \Delta D + \frac{D'^0}{q^0} \frac{-D^0 \cos \alpha^0}{q^0} \Delta D' + \frac{D^0 D'^0 \sin \alpha^0}{q^0} \Delta \alpha.$$

$$(II.51) \quad \Delta = k T \Lambda^{-1} + \frac{h^2}{64 \pi^2 k T} \mathbf{E},$$

$\mathbf{E}$ désignant une matrice unité.

En reportant (II.51) dans (II.49), il vient

$$\Sigma^c = k T \mathbf{W} \mathbf{L} \Lambda^{-1} \mathbf{L}' \mathbf{W}' + \frac{h^2}{64 \pi^2 k T} \mathbf{W} \mathbf{L} \mathbf{L}' \mathbf{W}'$$

ou, en tenant compte de (I.24) et (I.25),

$$(II.52) \quad \Sigma^c = k T \mathbf{W} \mathbf{f}^{-1} \mathbf{W}' + \frac{h^2}{64 \pi^2 k T} \mathbf{W} \mathbf{g} \mathbf{W}' \quad (46).$$

Cette équation relie directement les amplitudes moyennes de vibration entre atomes aux constantes de force moléculaires.

Remarquons que le deuxième terme du second membre de (II.52) est indépendant du champ de forces et que le premier terme a une forme analogue à l'expression de la matrice $[t_{\beta\gamma, \alpha\delta}]$, définie dans la note (43). Par suite, si l'on souhaite introduire les amplitudes moyennes de vibration comme données supplémentaires dans un calcul des constantes de force par itération, on peut évaluer les coefficients $\partial R_1^{c2} / \partial F_{tt'}$ par des formules analogues à celles proposées par Mills pour calculer les coefficients $\partial t_{\beta\gamma, \alpha\delta} / \partial F_{tt'}$ [38], c'est-à-dire

$$(II.53) \quad \frac{\partial R_1^{c2}}{\partial F_{tt'}} = -k T \sum_{t'' \sigma'' t''' \sigma'''} {}^s W_{1t'' \sigma''} [(F^{-1})_{t'' t} (F^{-1})_{t' t'''} + (F^{-1})_{t'' t'} (F^{-1})_{t t''}] {}^s W_{1t''' \sigma'''} \quad (t \neq t'),$$

$$(II.53') \quad \frac{\partial R_1^{c2}}{\partial F_{tt}} = -k T \sum_{t'' \sigma'' t''' \sigma'''} {}^s W_{1t'' \sigma''} (F^{-1})_{t'' t} (F^{-1})_{t t''} {}^s W_{1t''' \sigma'''} ,$$

avec ${}^s W_{1t\sigma} = \sum_j W_{1j} U_{t\sigma j}$.

Cyvin [10] a développé la cotangente hyperbolique en conservant les quatre premiers termes du développement. Il en déduit une expression dont les deux premiers termes sont les termes apparaissant au second membre de (II.52) et dont les deux termes suivants font apparaître les matrices $\mathbf{f} \mathbf{g} \mathbf{f}^{-1}$ et $\mathbf{g} \mathbf{f} \mathbf{g}$. Cette expression donne une meilleure approximation surtout lorsqu'il s'agit des fréquences supérieures à 1 200 cm^{-1} .

e) *Remarques.* — a) A partir des équations (II.46), (I.25), (I.26) on établit facilement deux équations séculaires faisant intervenir les amplitudes moyennes de vibration. La première exprime que la matrice Δ est constituée par les valeurs propres de la matrice produit $\Sigma \mathbf{g}^{-1}$ (dont les composantes des vecteurs propres forment la matrice $\mathbf{L}$). La deuxième exprime que la matrice produit $\Delta \Lambda$ est constituée par les valeurs propres de la matrice produit $\Sigma \mathbf{f}$ (dont les composantes des vecteurs propres forment aussi la matrice $\mathbf{L}$).

Ces équations ont été proposées par Cyvin [10] (47) qui les a utilisées pour un certain nombre de molécules (voir par exemple [11]).

(46) On peut montrer facilement que les termes diagonaux de la matrice produit $\mathbf{W} \mathbf{g} \mathbf{W}'$ sont tous égaux à $\mu_1 + \mu_2$ (où μ_1 et μ_2 désignent les inverses des masses des deux atomes intéressés par une coordonnées R_1^c).

(47) Signalons aussi que Cyvin a récemment [46] établi des relations existant entre coefficients de couplage de Coriolis et amplitudes moyennes de vibration.

b) Les amplitudes moyennes de vibration constituent des données intéressantes surtout dans le cas des molécules formées de noyaux lourds, pour lesquelles les mesures de diffraction sont suffisamment précises et pour lesquelles les données provenant des fréquences de vibration des molécules isotopiques sont, soit inexistantes, soit peu utilisables (les déplacements de fréquences provoqués par la substitution isotopique étant alors très faibles).

Pour les molécules constituées de noyaux légers, en particulier contenant de l'hydrogène, les mesures de diffraction sont beaucoup moins précises et fournissent par suite des données moins intéressantes.

5. Appendice. Influence des corrections d'anharmonicité sur certaines constantes de force. — Le calcul des constantes de force F_{tt}' , dont nous avons donné la formulation, doit être effectué à partir des fréquences à l'ordre 0. Cependant ces fréquences sont connues avec précision seulement pour un très petit nombre de molécules. C'est pourquoi on est souvent conduit à effectuer le calcul des constantes de force en utilisant les fréquences observées au lieu des fréquences à l'ordre 0.

Il peut se trouver que les données spectrales ne permettent pas de déterminer les fréquences à l'ordre 0 de toutes les vibrations mais seulement certaines d'entre elles. Il est alors possible, dans le cas où l'énergie correspondant à chacune de ces vibrations est bien localisée par une coordonnée interne symétrique S_t , de calculer les constantes de force F_{tt}^0 à l'ordre 0 à partir des constantes de force F_{tt} déduites des fréquences observées, en opérant comme suit.

Désignons par ω_s la fréquence à l'ordre 0 de l'une de ces vibrations, par ν_s sa fréquence observée. Si son énergie est localisée par la coordonnée interne symétrique S_t , on a approximativement, d'après les équations (I.68) et (I.69),

$$(II.54) \quad \Delta F_{tt} \simeq \Delta \lambda_s / G_{tt}^s \simeq \Delta \lambda_s / G_{tt},$$

en posant $\Delta F_{tt} = F_{tt}^0 - F_{tt}$ et

$$(II.55) \quad \Delta \lambda_s = 4 \pi^2 c^2 (\omega_s^2 - \nu_s^2).$$

Or pour une vibration non dégénérée par exemple, on a

$$(II.56) \quad \nu_s = \omega_s + 2 x_{ss} + \frac{1}{2} \sum_{s \neq s'} x_{ss'} + \dots,$$

où x_{ss} , $x_{ss'}$ sont les coefficients d'anharmonicité.

En reportant (II.56) dans (II.55), on obtient

$$\Delta \lambda_s = 4 \pi^2 c^2 (\omega_s + \nu_s) (\omega_s - \nu_s) \simeq -8 \pi^2 c^2 \nu_s (2 x_{ss} + \frac{1}{2} \sum_{s \neq s'} x_{ss'} + \dots),$$

puisque x_{ss} et $x_{ss'}$ sont petits devant ν_s et ω_s .

Cette expression de $\Delta \lambda_s$ reportée dans (II.54) fournit

$$(II.57) \quad \Delta F_{tt} = -8 \pi^2 c^2 \nu_s (2 x_{ss} + \frac{1}{2} \sum_{s \neq s'} x_{ss'} + \dots) / G_{tt}.$$

En général, $2 x_{ss} + \frac{1}{2} \sum_{s \neq s'} x_{ss'}$ est négatif, ΔF_{tt} est par suite positif.

III. Relations entre les coefficients d'absorption des bandes de vibration et la répartition des charges électroniques et sa variation au cours de la vibration dans une molécule

1. Introduction. — Nous allons rappeler brièvement comment les coefficients d'absorption des bandes de vibration d'une molécule dépendent de la répartition

des charges électroniques dans cette molécule et de la variation de cette répartition durant les vibrations.

a) Rappelons d'abord que le coefficient d'absorption $\mathcal{A}_s$ d'une bande de vibration fondamentale de fréquence ν_s est donné par l'expression ⁽⁴⁸⁾

$$\mathcal{A}_s = (8 \pi^3 N \nu_s g / 3 \hbar c) (M_s^{1,0})^2.$$

Dans cette expression, $M_s^{1,0}$ est le moment de transition ⁽⁴⁹⁾ correspondant à la transition entre l'état vibrationnel caractérisé par le nombre quantique $\nu_s = 0$ et celui caractérisé par $\nu_s = 1$, N est le nombre d'Avogadro, g est le degré de dégénérescence de la vibration considérée.

L'approximation d'ordre 0 consiste :

à utiliser pour calculer $\mathcal{A}_s$ les fonctions d'onde d'oscillateurs harmoniques ⁽⁵⁰⁾ ;

à négliger les termes de degré supérieur à 1 dans le développement du moment dipolaire en fonction des coordonnées normales (on dit parfois que l'on néglige alors l'anharmonicité électrique).

On montre alors que le coefficient d'absorption $\mathcal{A}_s$ d'une bande de vibration non dégénérée est donné par la relation

$$(III.1) \quad \mathcal{A}_s = \frac{N \pi}{3 c} \sum_{\beta=x,y,z} \left(\frac{\partial M_{(\beta)}}{\partial Q_s} \right)_0^2.$$

Dans cette formule, $M_{(\beta)}$ désigne la composante du moment dipolaire instantané de la molécule sur l'un des axes $O\beta$ du trièdre $Oxyz$ lié à la configuration d'équilibre de la molécule et $(\partial M_{(\beta)} / \partial Q_s)_0$ désigne le coefficient de variation de la composante $M_{(\beta)}$ du moment dipolaire en fonction de la coordonnée normale Q_s associée à la vibration normale de fréquence ω_s .

Dans le cas d'une vibration normale dégénérée, le coefficient d'absorption de la bande de vibration correspondante est donné, à l'approximation d'ordre 0, par la relation

$$(III.1') \quad \mathcal{A}_s = \frac{N \pi}{3 c} \sum_{\sigma} \sum_{\beta=x,y,z} \left(\frac{\partial M_{(\beta)}}{\partial Q_{s\sigma}} \right)_0^2.$$

b) La matrice $\mathbf{L}$ [définie par l'équation (I.23)] ou la matrice ${}^s\mathbf{L}$ [définie par l'équation (I.61)] calculées à l'aide des méthodes développées dans les chapitres I et II, permettent de relier les coefficients

$$(III.2) \quad {}^\beta d_{s\sigma} = (\partial M_{(\beta)} / \partial Q_{s\sigma})_0$$

⁽⁴⁸⁾ Cette relation représente une expression approchée du coefficient d'absorption. Elle est obtenue en utilisant une valeur approchée de la somme des coefficients d'absorption des raies rotationnelles qui constituent la bande de vibration considérée. D'autre part, elle implique l'hypothèse que toutes les molécules se trouvent avant absorption dans le plus bas niveau de vibration.

⁽⁴⁹⁾ Le moment de transition $M_s^{1,0}$ est défini par

$$M_s^{1,0} = \int_{\tau} \psi_{\nu_s=1}^* \vec{M} \psi_{\nu_s=0} d\tau,$$

où $\vec{M}$ désigne l'opérateur associé au moment dipolaire électrique de la molécule ; $\psi_{\nu_s=0}$ et $\psi_{\nu_s=1}$ sont les fonctions d'onde associées aux deux états entre lesquels s'effectue la transition.

⁽⁵⁰⁾ Il en résultera certaines difficultés dans l'interprétation des intensités des bandes d'absorption ; en particulier, les fonctions d'onde à l'ordre 0 ne permettent pas de tenir compte de résonances qui peuvent modifier considérablement les intensités de certaines bandes.

aux coefficients de variation des composantes du moment dipolaire en fonction des coordonnées internes

$$(III.2') \quad \beta_{e_j} = (\partial M_{(\beta)} / \partial R_j)_0$$

ou aux coefficients de variation des composantes du moment dipolaire en fonction des coordonnées internes symétriques

$$(III.2'') \quad \beta_{e_{t\sigma}} = (\partial M_{(\beta)} / \partial S_{t\sigma})_0.$$

On peut ensuite chercher à interpréter les coefficients $\beta_{e_{t\sigma}}$ ou β_{e_j} en fonction de la répartition des charges dans la molécule et de la variation de cette répartition au cours des déformations de la molécule.

Il est particulièrement intéressant d'exprimer ces coefficients en fonction des moments dipolaires des liaisons, de leurs charges effectives ⁽⁵¹⁾ et de coefficients d'interaction qui tiennent compte des variations des moments de liaison quand la longueur d'une liaison voisine ou un angle entre deux liaisons varie.

Les expressions obtenues en fonction de ces divers paramètres seront généralement plus simples pour les coefficients $\beta_{e_{t\sigma}}$ que pour les coefficients β_{e_j} . En effet, les composantes du moment dipolaire appartiennent, comme les coordonnées symétriques, à un certain type de symétrie alors qu'il n'en est généralement pas de même pour les coordonnées internes.

Nous verrons qu'il n'est en général pas possible de calculer individuellement les moments de liaison, les charges effectives et les termes d'interaction à partir des coefficients $\beta_{e_{t\sigma}}$.

Par conséquent, si l'on souhaite déterminer ces paramètres eux-mêmes, on sera amené à faire des hypothèses sur la valeur de certains d'entre eux et à utiliser des relations supplémentaires tirées généralement de considérations sur les orbitales moléculaires et sur la variation de leur hybridation au cours des déformations moléculaires.

2. Relations entre les coefficients d'absorption et les coefficients de variation du moment dipolaire en fonction des coordonnées normales et internes symétriques. — 1.

Relations entre les coefficients $\beta_{d_{s\sigma}}$, β_{e_j} et $\beta_{e_{t\sigma}}$. — En tenant compte de la relation (1.23') existant entre coordonnées normales et coordonnées internes, les coefficients $\beta_{d_{s\sigma}}$ peuvent s'écrire

$$(III.3) \quad \beta_{d_{s\sigma}} = \sum_j \left(\frac{\partial M_{(\beta)}}{\partial R_j} \right)_0 \frac{\partial R_j}{\partial Q_{s\sigma}} = \sum_j \left(\frac{\partial M_{(\beta)}}{\partial R_j} \right)_0 L_{js\sigma}$$

ou encore, en utilisant la notation définie dans (III.2'),

$$(III.3') \quad \beta_{d_{s\sigma}} = \sum_j L_{js\sigma} \beta_{e_j},$$

En fonction des coordonnées internes symétriques, on a de même la relation

$$(III.3'') \quad \beta_{d_{s\sigma}} = \sum_t {}^s L_{ts} \beta_{e_{t\sigma}},$$

où les $\beta_{e_{t\sigma}}$ sont définis par (III.2'').

2. Relations entre les coefficients d'absorption ϵ_{i_s} et les coefficients $\beta_{d_{s\sigma}}$ et

⁽⁵¹⁾ La charge effective d'une liaison est le coefficient de variation du moment dipolaire de cette liaison en fonction de la longueur de la liaison.

$\beta_{e_{1\sigma}}$. — Nous allons d'abord développer les formules (III.1) et (III.1') qui expriment les coefficients d'absorption $\mathcal{A}_s$ en fonction des $\beta_{d_{s\sigma}}$ dans les différents cas qui peuvent se présenter suivant le type de symétrie auquel appartiennent la coordonnée normale considérée et les composantes du moment dipolaire instantané. Puis nous écrirons à nouveau chaque formule en fonction des coefficients $\beta_{e_{1\sigma}}$, en utilisant la relation (III.3'').

a) Si les trois composantes du moment dipolaire instantané $\vec{M}$ appartiennent au même type de symétrie que la coordonnée normale non dégénérée Q_s on a

$$(III.4) \quad \mathcal{A}_s = \frac{N\pi}{3c} [(^x d_s)^2 + (^y d_s)^2 + (^z d_s)^2]$$

ou

$$(III.4') \quad \mathcal{A}_s = \frac{N\pi}{3c} \sum_{tt'} s_{L_{ts}} s_{L_{t's}} (^x e_t ^x e_{t'} + ^y e_t ^y e_{t'} + ^z e_t ^z e_{t'}).$$

Cette éventualité ne peut se présenter que pour des molécules appartenant aux groupes C_1 et C_i .

b) Si deux composantes $M_{(x)}$ et $M_{(y)}$ du moment $\vec{M}$ appartiennent au même type de symétrie que la coordonnée normale non dégénérée Q_s , on a

$$(III.5) \quad \mathcal{A}_s = \frac{N\pi}{3c} [(^x d_s)^2 + (^y d_s)^2]$$

ou

$$(III.5') \quad \mathcal{A}_s = \frac{N\pi}{3c} \sum_{tt'} s_{L_{ts}} s_{L_{t's}} (^x e_t ^x e_{t'} + ^y e_t ^y e_{t'}).$$

Cette éventualité ne peut se présenter que pour des molécules appartenant aux groupes C_s (52), C_2 , C_{2h} .

c) Si une seule composante $M_{(\beta)}$ du moment dipolaire $\vec{M}$ appartient au même type de symétrie que la coordonnée normale non dégénérée Q_s , on a

$$(III.6) \quad \mathcal{A}_s = \frac{N\pi}{3c} (\beta_{d_s})^2$$

ou

$$(III.6') \quad \mathcal{A}_s = \frac{N\pi}{3c} \sum_{tt'} s_{L_{ts}} s_{L_{t's}} \beta_{e_t} \beta_{e_{t'}}.$$

d) Si les deux composantes $M_{(x)}$ et $M_{(y)}$ du moment $\vec{M}$ appartiennent au même type de symétrie que deux coordonnées normales associées à une vibration doublement dégénérée $Q_{s\sigma}$ ($\sigma = 1, 2$) et si $M_{(x)}$ est orientée comme Q_{s1} (c'est-à-dire

(52) On peut identifier le groupe C_s soit au groupe C_{1v} , soit au groupe C_{1h} , suivant que l'axe Oz est choisi dans le plan de symétrie de la molécule ou perpendiculaire à ce plan. La convention habituelle revient à identifier C_s à C_{1h} et ce sont les deux composantes $M_{(x)}$ et $M_{(y)}$ qui appartiennent au même type de symétrie A' . Dans certains cas on peut préférer cependant identifier C_s avec C_{1v} . Ce sont alors les deux composantes $M_{(x)}$ et $M_{(z)}$ qui appartiennent au même type de symétrie A_1 et le coefficient d'absorption d'une bande de vibration appartenant à ce type sera donné par

$$\mathcal{A}_s = \frac{N\pi}{3c} [(^x d_s)^2 + (^z d_s)^2] = \sum_{tt'} s_{L_{ts}} s_{L_{t's}} (^x e_t ^x e_{t'} + ^z e_t ^z e_{t'}).$$

se transforme de la même façon dans les opérations de symétrie du groupe) et $M_{(y)}$ comme Q_{s2} , on a :

pour les groupes $C_n, S_{2n}, C_{nh}, {}^x d_{s1} = {}^y d_{s2}, {}^x d_{s2} = -{}^y d_{s1}$, de sorte que

$$(III.7) \quad \mathcal{A}_s = \frac{2N\pi}{3c} [({}^x d_{s1})^2 + ({}^x d_{s2})^2] = \frac{2N\pi}{3c} [({}^y d_{s1})^2 + ({}^y d_{s2})^2]$$

ou

$$(III.7') \quad \begin{aligned} \mathcal{A}_s &= \frac{2N\pi}{3c} \sum_{tt'} {}^s L_{ts} {}^s L_{t's} ({}^x e_{t1} {}^x e_{t'1} + {}^x e_{t2} {}^x e_{t'2}) \\ &= \frac{2N\pi}{3c} \sum_{tt'} {}^s L_{ts} {}^s L_{t's} ({}^y e_{t1} {}^y e_{t'1} + {}^y e_{t2} {}^y e_{t'2}); \end{aligned}$$

pour les groupes $D_n, C_{nv}, D_{nh}, D_{nd}, {}^x d_{s1} = {}^y d_{s2}, {}^x d_{s2} = -{}^y d_{s1} = 0$ et, par suite,

$$(III.8) \quad \mathcal{A}_s = \frac{2N\pi}{3c} ({}^x d_{s1})^2 = \frac{2N\pi}{3c} ({}^y d_{s2})^2$$

ou

$$(III.8') \quad \mathcal{A}_s = \frac{2N\pi}{3c} \sum_{tt'} {}^s L_{ts} {}^s L_{t's} {}^x e_{t1} {}^x e_{t'1} = \frac{2N\pi}{3c} \sum_{tt'} {}^s L_{ts} {}^s L_{t's} {}^y e_{t2} {}^y e_{t'2}.$$

e) Si aucune composante $M_{(\beta)}$ du moment dipolaire $\vec{M}$ n'appartient au même type de symétrie que la coordonnée normale $Q_{s\sigma}$, les coefficients $\beta_{d_{s\sigma}}$ sont nuls. La vibration fondamentale correspondante est interdite en absorption ⁽⁵³⁾.

3. Expressions des coefficients $\beta_{e_{l\sigma}}$ en fonction des moments de liaison. — *1. Hypothèses sur les moments de liaison.* — A chaque liaison d'une molécule est associé un vecteur moment dipolaire. Le moment dipolaire total de la molécule est à chaque instant la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons. On suppose en général que chaque moment de liaison est dirigé suivant cette liaison.

Ces hypothèses s'expriment par les relations suivantes :

$$\vec{M} = \sum_{(i'i'')} \overrightarrow{\mu(i'i'')} = \sum_{(i'i'')} \mu(i'i'') \overrightarrow{v(i'i'')},$$

où l'on désigne par $(i'i'')$ une liaison de la molécule joignant les atomes i' et i'' , par $\overrightarrow{\mu(i'i'')}$ le moment dipolaire de la liaison $(i'i'')$ et par $\overrightarrow{v(i'i'')}$ un vecteur unitaire dirigé le long de la liaison $(i'i'')$ de l'atome i' vers l'atome i'' . Le sens du vecteur $\overrightarrow{v(i'i'')}$ est choisi arbitrairement.

La composante sur l'axe $O\beta$ du moment dipolaire $\vec{M}$ s'écrit

$$(III.9) \quad M_{(\beta)} = \sum_{(i'i'')} \mu(i'i'') \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})$$

où, pour simplifier l'écriture, nous avons désigné par $(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})$, au lieu de $(\overrightarrow{v(i'i'')}, \vec{O\beta})$, l'angle du vecteur $\overrightarrow{v(i'i'')}$ avec l'axe $O\beta$ ⁽⁵⁴⁾.

⁽⁵³⁾ Rappelons que, pour qu'une vibration normale soit active en absorption, il faut que le produit des représentations auxquelles appartiennent les fonctions d'onde des deux niveaux entre lesquels a lieu la transition contienne l'une des représentations auxquelles appartiennent les composantes du moment dipolaire (vecteur polaire). Il en résulte que, pour qu'une vibration fondamentale soit active en absorption, il faut que l'une des composantes du moment dipolaire instantané ait le même type de symétrie que la coordonnée normale associée à la vibration considérée.

⁽⁵⁴⁾ Dans l'équation (III.9), le signe de $M_{(\beta)}$ dépend du sens des axes du trièdre $Oxyz$ et le signe des paramètres $\mu(i'i'')$ dépend du sens choisi pour les vecteurs $\overrightarrow{v(i'i'')}$ portés par les liaisons.

2. *Expression des coefficients β_{e_j} de variation du moment dipolaire en fonction des coordonnées internes.* — Le paramètre $\mu_{(i'1'')}$ associé à une liaison ne dépend que de la position relative des noyaux de la molécule. Il peut être développé en série en fonction des coordonnées internes R_j . En se limitant aux termes du premier ordre,

$$\mu_{(i'1'')} = \mu_{(i'1'')}^0 + (\partial \mu_{(i'1'')}/\partial R_j)_0 R_j ;$$

$\mu_{(i'1'')}^0$ est la valeur du paramètre $\mu_{(i'1'')}$ à l'équilibre.

On obtient les coefficients β_{e_j} que nous nous proposons de calculer en dérivant l'équation (III.9) par rapport aux coordonnées internes R_j :

$$(III.10) \quad \beta_{e_j} = \sum_{(i'1'')} \left\{ \left(\frac{\partial \mu_{(i'1'')}}{\partial R_j} \right)_0 \cos(\vec{i'1''}, \vec{O\beta})^0 + \mu_{(i'1'')}^0 \left[\frac{\partial \cos(\vec{i'1''}, \vec{O\beta})}{\partial R_j} \right]_0 \right\}.$$

Examinons successivement la signification de chacun des deux termes dans l'accolade du second membre de cette équation. Le premier terme correspond à la variation de la longueur des vecteurs $\mu_{(i'1'')}$ lorsqu'une coordonnée interne R_j varie. Parmi les coefficients $(\partial \mu_{(i'1'')}/\partial R_j)_0$, on peut distinguer plusieurs sortes de termes :

a) si R_j désigne l'allongement de la liaison $i'1''$, $(\partial \mu_{(i'1'')}/\partial R_j)_0$ caractérise la variation du moment dipolaire $\mu_{(i'1'')}$ d'une liaison quand la longueur $r_{(i'1'')}$ de la liaison varie, soit $(\partial \mu_{(i'1'')}/\partial r_{(i'1'')})_0$; c'est ce que l'on appelle habituellement charge effective de la liaison et que l'on désigne par $\varepsilon_{(i'1'')}$;

b) si R_j désigne l'allongement d'une liaison différant de $i'1''$, $(\partial \mu_{(i'1'')}/\partial R_j)_0$ est un terme d'interaction, plus faible que le terme considéré ci-dessus et qui caractérise la variation du moment dipolaire d'une liaison quand la longueur d'une autre liaison dans la molécule varie (par effet d'interaction dipolaire, changement d'hybridation des orbitales des liaisons, etc.) ;

c) si R_j désigne la variation d'un angle, $(\partial \mu_{(i'1'')}/\partial R_j)_0$ est un terme d'interaction qui correspond à la variation du moment dipolaire d'une liaison quand un angle quelconque dans la molécule varie (par suite des mêmes effets que ci-dessus). Ce terme est à priori plus important s'il s'agit d'un angle adjacent à la liaison que s'il s'agit d'un angle plus éloigné.

Le deuxième terme dans l'accolade de l'équation (III.10) correspond au changement d'orientation par rapport au trièdre $Oxyz$ des vecteurs moments de liaison à partir de la configuration d'équilibre lorsque la coordonnée R_j varie. Il dépend directement de la valeur des paramètres $\mu_{(i'1'')}^0$. Nous allons voir plus loin comment on calcule les coefficients $[\partial \cos(\vec{i'1''}, \vec{O\beta})/\partial R_j]_0$; ces coefficients sont fonctions des paramètres géométriques et éventuellement des masses de la molécule.

Le signe de $M_{(j)}$ et des paramètres $\mu_{(i'1'')}$ dépend aussi de la convention faite pour orienter les vecteurs moments dipolaires par rapport à la répartition des charges. Certains auteurs dirigent ces vecteurs dans le sens $\xrightarrow{+}$ d'une charge positive vers une charge négative ; d'autres les dirigent dans le sens $\xrightarrow{-}$.

Il n'existe pas de règle pour orienter les vecteurs $\vec{\nu}_{(i'1'')}$ le long des liaisons. Il semblerait raisonnable de les orienter en tenant compte de l'électronégativité des atomes (d'après l'échelle donnée par exemple par Pauling [47]). On pourrait aussi, pour les molécules possédant un moment dipolaire permanent, les choisir de telle façon que leurs composantes suivant l'axe Oz soient positives, ce qui simplifierait l'écriture du moment dipolaire total en fonction des moments dipolaires des liaisons.

Dans l'équation (III.10) on trouve donc en définitive deux types de paramètres dipolaires de liaison (comme pour les constantes de force) :

des paramètres principaux, moments de liaison à l'équilibre et charges effectives ;
des paramètres d'interaction.

Nous allons effectuer le calcul des coefficients $[\partial \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})/\partial R_j]_0$ en utilisant explicitement les coordonnées cartésiennes de déplacement $\Delta\alpha_i$ puisque, rappelons-le, $(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})$ désigne l'angle entre le vecteur unitaire $v_{(i'i'')}$ porté par une liaison de la molécule et un axe $O\beta$ ($\beta = x, y, z$) du trièdre lié à sa configuration d'équilibre.

L'équation (III.10) s'écrit par suite

$$(III.11) \quad {}^\beta e_j = \sum_{(i'i'')} \left\{ \left(\frac{\partial \mu_{(i'i'')}}{\partial R_j} \right)_0 \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})^0 + \mu_{(i'i'')}^0 \sum_{\alpha, i} \left[\frac{\partial \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})}{\partial(\Delta\alpha_i)} \right]_0 \frac{\partial(\Delta\alpha_i)}{\partial R_j} \right\}.$$

Les $\partial(\Delta\alpha_i)/\partial R_j$ sont les éléments de la matrice A définie par l'équation (I.35). Il est par ailleurs facile de montrer que

$$(III.12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{\partial \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})}{\partial(\Delta\alpha_i)} \right]_0 = 0 \quad \text{si } i \neq i', i'' \text{ quels que soient } \alpha, \beta, \\ \left[\frac{\partial \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})}{\partial(\Delta\alpha_{i'})} \right]_0 = - \left[\frac{\partial \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})}{\partial(\Delta\alpha_{i''})} \right]_0 \\ = \begin{cases} \frac{\cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})^0 \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\alpha})^0}{r_{(i'i'')}^0} & \text{si } \alpha \neq \beta \\ - \frac{\sin^2(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})^0}{r_{(i'i'')}^0} & \text{si } \alpha = \beta. \end{cases} \end{array} \right.$$

Ecrivons l'équation (III.11) sous forme matricielle. Désignons par $[{}^\beta e_j]$ la matrice ligne constituée par les $3N - 6$ coefficients ${}^\beta e_j$, μ la matrice colonne à n lignes constituée par les valeurs des moments dipolaires à l'équilibre $\mu_{(i'i'')}^0$, des n liaisons de la molécule, $[\mu_j^{(i'i'')}]$ la matrice à n lignes et $3N - 6$ colonnes constituée par les coefficients $(\partial \mu_{(i'i'')}/\partial R_j)_0$, ${}^\beta K$ la matrice colonne à n lignes constituée par les n termes $\cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})^0$, $[{}^\beta K_{\alpha i}^{(i'i'')}]$ la matrice à n lignes et $3N$ colonnes constituée par les termes $[\partial \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})/\partial(\Delta\alpha_i)]_0$.

L'équation (III.11) s'écrit, dans ces conditions,

$$(III.11') \quad [{}^\beta e_j] = {}^\beta K' [\mu_j^{(i'i'')}] + \mu' [{}^\beta K_{\alpha i}^{(i'i'')}] A.$$

Ainsi que nous l'avons fait précédemment nous utiliserons, au lieu de la matrice A , une matrice A_0 définie par (I.44). Dans l'équation (III.11') remplaçons A par son expression (I.45) en fonction de A_0 . On obtient

$$(III.13) \quad [{}^\beta e_j] = {}^\beta K' [\mu_j^{(i'i'')}] + \mu' [{}^\beta K_{\alpha i}^{(i'i'')}] A_0 - \mu' [{}^\beta K_{\alpha i}^{(i'i'')}] M^{-1} b' N^{-1} b A_0.$$

Remarque. — Nous aurions pu retrouver cette expression en calculant les coefficients ${}^\beta e_j$ de la même façon que nous avons calculé les coefficients de variation des moments et produits d'inertie $I_j^{\beta\gamma}$ (§ II.3.2).

Nous pouvons transcrire directement l'équation (II.18) qui donne les coefficients $I_j^{\beta\gamma}$ en l'adaptant au calcul des coefficients ${}^\beta e_j$. Si on désigne par $[{}^\beta e_{xi}]$ et $[{}^\beta e_p]$ les matrices lignes formées respectivement par les coefficients $[\partial M_{(\beta)}/\partial(\Delta\alpha_i)]_0$ et $(\partial M_{(\beta)}/\partial \mathcal{R}_p)_0$, on obtient

$$(III.14) \quad [{}^\beta e_j] = [{}^\beta e_{xi}] \mathbf{A}_0 - [{}^\beta e_p] \mathbf{b} \mathbf{A}_0.$$

On peut montrer facilement que

$$(III.15) \quad [{}^\beta e_{xi}] = {}^\beta \mathbf{K}' [\mu_j^{(i'i'')}] \mathbf{B} + \mu' [{}^\beta K_{xi}^{(i'i'')}]$$

[la matrice $\mathbf{B}$ étant définie par l'équation (I.28')] et que

$$(III.16) \quad [{}^\beta e_p] = \mu' [{}^\beta K_{xi}^{(i'i'')}] \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1}$$

(pour la démonstration de ces deux relations, voir le paragraphe III.7).

Les expressions (III.15) et (III.16) portées dans l'équation (III.14) permettent de retrouver l'équation (III.13), compte tenu de la relation $\mathbf{B} \mathbf{A}_0 = \mathbf{E}$.

En définitive, nous écrirons la matrice des coefficients ${}^\beta e_j$ sous la forme

$$(III.17) \quad [{}^\beta e_j] = {}^\beta \mathbf{K}' [\mu_j^{(i'i'')}] + \mu' [{}^\beta K_{xi}^{(i'i'')}] \mathbf{A}_0 - [{}^\beta e_p] \mathbf{b} \mathbf{A}_0.$$

A partir de l'équation (III.16), on peut montrer que, si l'on a choisi comme système d'axes *Oxyz* le système des axes principaux d'inertie, les éléments de la matrice $[{}^\beta e_p]$ sont les suivants :

$$(III.18) \quad \begin{cases} {}^\beta e_{T_\alpha} = \left(\frac{\partial M_{(\beta)}}{\partial T_\alpha} \right)_0 = 0 \text{ quels que soient } \alpha, \beta, \\ {}^\beta e_{R_\gamma} = \left(\frac{\partial M_{(\beta)}}{\partial R_\gamma} \right)_0 = \begin{cases} 0 & \text{si } \beta = \gamma \\ \varepsilon M_{(\alpha)}^0 / I_{\gamma\gamma}^e & \text{si } \beta \neq \gamma \end{cases} \end{cases}$$

avec $\varepsilon = +1$ si $\alpha\beta\gamma = xyz, yzx, xzy$ et $\varepsilon = -1$ si $\alpha\beta\gamma = xzy, yxz, zyx$; $M_{(\alpha)}^0$ désigne une composante du moment dipolaire total à l'équilibre ⁽⁵⁵⁾.

En résumé, dans l'équation (III.17) :

les matrices $\mathbf{A}_0$ et $\mathbf{b} \mathbf{A}_0$ sont celles que nous avons déjà utilisées pour calculer les coefficients $(\mathbf{g}^{-1})_{jj'}$, $I_{jj'}^{\beta\gamma}$, $\xi_{jj'}^{(\gamma)}$ associés aux coordonnées internes ;

les éléments de la matrice ${}^\beta \mathbf{K}$ sont les termes $\cos(\vec{i'i''}, \vec{O}\vec{\beta})^0$;

les éléments de la matrice $[{}^\beta K_{xi}^{(i'i'')}]$ sont donnés par (III.12) ;

les éléments de la matrice $[{}^\beta e_p]$ sont donnés par (III.18) ;

les matrices μ et $[\mu_j^{(i'i'')}]$ sont celles que nous nous proposons en définitive de calculer à partir des valeurs expérimentales des coefficients d'absorption.

Seul le dernier terme du second membre de l'expression (III.17) dépend des masses des atomes de la molécule par l'intermédiaire de la matrice $\mathbf{b}$ et des moments d'inertie.

Si l'on négligeait dans cette expression les termes d'interaction, c'est-à-dire si l'on faisait l'hypothèse que le paramètre $\mu_{(i'i'')}$ ne dépend que de la longueur $r_{(i'i'')}$ de la liaison $i'i''$, le premier terme du second membre ne contiendrait que les charges effectives des n liaisons, c'est-à-dire les n coefficients $\varepsilon_{(i'i'')} = (\partial \mu_{(i'i'')}/\partial r_{(i'i'')})_0$, multipliées chacune par le facteur $\cos(\vec{i'i''}, \vec{O}\vec{\beta})^0$ correspondant.

Avec cette hypothèse, on trouverait que :

⁽⁵⁵⁾ Les seuls groupes pour lesquels peuvent exister des composantes non nulles du moment dipolaire total à l'équilibre sont C_n , C_{nv} , $C_{\infty v}$, C_s , C_1 .

si R_j représente l'allongement de la liaison $i'i''$, on a

$$\beta_{e_j} = \varepsilon_{(i'i'')} \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})^0 - \{ [\beta_{e_p}] \mathbf{b} \mathbf{A}_0 \}_j ;$$

si R_j représente une variation d'angle, on a

$$\beta_{e_j} = \mu_{(i'i'')}^0 \sin(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})^0 - \{ [\beta_{e_p}] \mathbf{b} \mathbf{A}_0 \}_j ,$$

$\mu_{(i'i'')}^0$ étant le moment dipolaire à l'équilibre de l'une des liaisons adjacentes à l'angle considéré.

Nous discuterons cette approximation au paragraphe III.4.

3. *Expression des coefficients $\beta_{e_{t\sigma}}$ en fonction des moments de liaison.* — Pour calculer les coefficients de variation $\beta_{e_{t\sigma}}$ des composantes du moment dipolaire en fonction des coordonnées internes symétriques, on peut utiliser l'équation analogue à (III.11') :

$$(III.19) \quad [\beta_{e_{t\sigma}}] = \beta_{K'} [\mu_{t\sigma}^{(i'i'')}] + \mu' [\beta_{K_{\alpha i}}^{(i'i'')}]^S \mathbf{A} = \beta_{K'} [\mu_j^{(i'i'')}] \mathbf{U}' + \mu' [\beta_{K_{\alpha i}}^{(i'i'')}]^S \mathbf{A} .$$

En pratique on utilise l'équation analogue à (III.14) :

$$[\beta_{e_{t\sigma}}] = [\beta_{e_{\alpha i}}]^S \mathbf{A}_0 - [\beta_{e_p}] \mathbf{b}^S \mathbf{A}_0$$

ou encore, en tenant compte de (III.15), (I.65) et (I.44),

$$(III.20) \quad \boxed{[\beta_{e_{t\sigma}}] = \beta_{K'} [\mu_j^{(i'i'')}] \mathbf{U}' + \mu' [\beta_{K_{\alpha i}}^{(i'i'')}]^S \mathbf{A}_0 - [\beta_{e_p}] \mathbf{b}^S \mathbf{A}_0} .$$

Rappelons que la matrice $\mathbf{U}$ permet d'exprimer les coordonnées internes symétriques en fonction des coordonnées internes.

On peut distinguer deux cas suivant que le type de symétrie correspondant à une coordonnée symétrique contient ou non une rotation R_γ ($\gamma = x, y, z$).

a) Si aucune rotation n'appartient au même type de symétrie que la coordonnée $S_{t\sigma}$, on a [en explicitant les coefficients $\beta_{e_{\alpha i}}$ à l'aide de l'équation (III.15)]

$$\beta_{e_{t\sigma}} = \sum_{\alpha, i} \beta_{e_{\alpha i}} (S_{A_0})_{\alpha}^{it\sigma} = \sum_{(i'i'')} \left\{ \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})^0 \sum_j \left(\frac{\partial \mu_j^{(i'i'')}}{\partial R_j} \right)_0 U_{t\sigma j} + \right. \\ \left. + \mu_{(i'i'')}^0 \sum_{\alpha, i} \left[\frac{\partial \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})}{\partial (\Delta\alpha_i)} \right]_0 (S_{A_0})_{\alpha}^{it\sigma} \right\} ;$$

$\beta_{e_{t\sigma}}$ est alors indépendant des masses de la molécule, donc de la substitution isotopique.

b) Si une ou plusieurs rotations appartiennent au même type de symétrie que la coordonnée $S_{t\sigma}$, on a

$$\beta_{e_{t\sigma}} = \sum_{\alpha, i} \beta_{e_{\alpha i}} (S_{A_0})_{\alpha}^{it\sigma} - \sum_{\gamma} \sum_{\alpha, i} \beta_{e_{R\gamma}} b_{R\gamma, i}^{\alpha} (S_{A_0})_{\alpha}^{it\sigma} .$$

Cependant le deuxième terme du second membre ne peut être différent de 0 que pour des molécules telles que leur moment dipolaire total à l'équilibre soit différent de 0, c'est-à-dire pour des molécules appartenant aux groupes C_1 , C_∞ , C_n , C_{nv} , $C_{\infty v}$ (56).

(56) Rappelons ici deux relations établies par Crawford [12]. En remplaçant dans l'équation (III.1) $\beta_{d_{s\sigma}}$ par son expression (III.3'), puis en tenant compte soit de l'équation (I.69) soit de l'équation (I.68), on obtient

$$\sum_s \mathcal{A}_s = \frac{N\pi}{3c} \sum_{\beta} \sum_{it'\sigma} G_{it'} \beta_{e_{t\sigma}} \beta_{e_{t'\sigma}}$$

4. La méthode de calcul des coefficients $\beta_{e_{l\sigma}}$ que nous proposons peut se comparer à celles exposées par différents auteurs : Crawford [12, 13], Morcillo, Herranz & Biarge [14, 16], Gribov [17]. Elle présente l'avantage d'être plus systématique que celles de Crawford et Morcillo, Biarge & Herranz, ce qui est particulièrement intéressant lorsque l'on introduit des termes d'interaction et que la molécule est telle qu'il existe des conditions de redondance ⁽⁵⁷⁾. Elle ne nécessite pas, contrairement à la méthode de Gribov, le calcul de la matrice $\mathbf{G}^{-1}$. Enfin elle utilise le formalisme que nous avons développé dans les chapitres I et II pour étudier l'énergie des vibrations moléculaires fondamentales.

Citons aussi la méthode de Kovner & Snegirev [20] ; elle relie les coefficients $\beta_{d_{s\sigma}}$ aux moments de liaison, charges effectives et termes d'interaction par l'intermédiaire des matrices $\mathbf{L}$ et $\mathbf{L}^{-1}$ (il est donc nécessaire de calculer en outre la matrice $\mathbf{L}^{-1}$). Enfin Sverdlov [21], pour conduire le calcul des coefficients $\beta_{e_{l\sigma}}$ en fonction des moments dipolaires de liaison, utilise des coordonnées appelées « valences optiques » au lieu des coordonnées internes de déformation angulaire (ces coordonnées ont été introduites par Volkhenstein, Eliashevich & Stepanov [48]). Sverdlov introduit d'une part certains des termes d'interaction $(\partial\mu/\partial R_j)_0$ que nous avons utilisés (ceux où R_j désigne l'allongement d'une liaison) et d'autre part des termes d'interaction du type $[\partial\mu/\partial(i\vec{i}'', \vec{O}\vec{\beta})]_0$ [où $(i\vec{i}'', \vec{O}\vec{\beta})$ désigne, rappelons-le, l'angle de la liaison $i\vec{i}''$ avec un axe du trièdre $Oxyz$ lié à la configuration d'équilibre de la molécule], ce qui correspond à une décomposition arbitraire des effets d'interaction.

Soulignons que Kovner & Snegirev et Gribov sont les seuls auteurs qui introduisent des termes d'interaction analogues à ceux que nous considérons.

4. Discussion sur les formules reliant les coefficients d'absorption aux moments dipolaires de liaison, charges effectives et termes d'interaction. — Les formules (III.1), (III.1'), (III.2), (III.3'') et (III.20) permettent de relier les coefficients d'absorption $\mathcal{A}_s$ aux paramètres μ^0 , ε et $(\partial\mu/\partial R_j)_0$ ⁽⁵⁸⁾ associés aux liaisons.

1. Nous nous bornons à discuter de l'utilisation des formules (III.1) et (III.1'), mais il ne faut pas perdre de vue les deux hypothèses qui ont permis de les établir.

et

$$\sum_s \frac{\mathcal{A}_s}{\omega_s^2} = \frac{4 N \pi^3 c}{3} \sum_{\beta} \sum_{tt'\sigma} (\mathbf{F}^{-1})_{tt'} \beta_{e_{l\sigma}} \beta_{e_{l'\sigma}} \quad (\omega_s \text{ en cm}^{-1}).$$

La première relation montre que la somme des intensités des bandes de vibration appartenant au même type de symétrie est indépendante du champ de forces moléculaire. On en déduit des relations entre les intensités des bandes de vibration de molécules isotopiques. La deuxième relation montre que, pour chaque type de symétrie, $\sum_s \mathcal{A}_s/\omega_s^2$ est indépendante des masses de

la molécule, donc de la substitution isotopique dans la mesure où les coefficients $\beta_{e_{l\sigma}}$ le sont.

⁽⁵⁷⁾ Comme dans le cas des constantes de force, certains termes d'interaction $(\partial\mu/\partial R_j)_0$ n'apparaîtront que sous forme de combinaisons linéaires, si les R_j auxquels ils sont associés entrent dans une relation de redondance.

⁽⁵⁸⁾ $(\partial\mu/\partial R_j)_0$ désignera dans la suite un terme d'interaction quelconque ; dans ce terme R_j désignera soit la variation d'un angle, soit l'allongement d'une liaison différente de celle à laquelle est associé μ .

Actuellement, pour la plupart des molécules, on doit se contenter de ces formules ; c'est le seul moyen dont on dispose pour obtenir, à partir des mesures d'intensité, des renseignements sur la répartition des charges et sur leurs variations au cours des déformations, données qui présentent un grand intérêt en chimie théorique.

Les corrections à apporter aux coefficients d'absorption ϵ_s pour tenir compte de l'anharmonicité électrique seraient en principe calculables en étudiant les intensités des bandes harmoniques et de combinaison. Les intensités de ces bandes font intervenir des coefficients [par exemple des coefficients du type $(\partial^2 M_{(B)} / \partial R_j \partial R_{j'})_0$] que l'on pourrait calculer de la même façon que nous avons calculé les coefficients $(\partial M_{(B)} / \partial R_j)_0$.

Les formules (III.4) à (III.8) sont des formes particulières des formules (III.1) et (III.1') applicables suivant le groupe auquel appartient la molécule et suivant le type de symétrie de la vibration considérée. Soulignons que dans plusieurs cas [correspondant aux équations (III.4), (III.5), (III.7)] les coefficients ${}^B d_{s\sigma}$ ne peuvent pas être déterminés individuellement à partir des coefficients d'absorption et que, dans tous les cas, ils ne sont connus qu'au signe près ⁽⁵⁹⁾.

2. La formule (III.3'') donne les coefficients ${}^B e_{t\sigma}$ à partir des coefficients ${}^B d_{s\sigma}$. On peut considérer que les coefficients ${}^B e_{t\sigma}$ sont déterminés rigoureusement à partir de l'expérience (dans les cas où les coefficients ${}^B d_{s\sigma}$ le sont et dans la limite des hypothèses précisées dans l'introduction de ce chapitre) lorsque les éléments ${}^S L_{ts}$ ont été calculés.

3. Les formules (III.19) ou (III.20) permettent une interprétation des coefficients ${}^B e_{t\sigma}$ en fonction des grandeurs μ^0 , ϵ , $(\partial\mu/\partial R_j)_0$ associées plus directement aux liaisons chimiques elles-mêmes.

L'examen de la formule (III.20) montre que l'expression de chaque coefficient ${}^B e_{t\sigma}$ est formée par une combinaison linéaire des paramètres μ^0 , ϵ et $(\partial\mu/\partial R_j)_0$, indépendante des masses des atomes de la molécule, à laquelle s'ajoute éventuellement un terme où apparaissent les composantes du moment dipolaire total à l'équilibre et les masses.

Nous appellerons « *paramètres dipolaires effectifs* » ⁽⁶⁰⁾ ces combinaisons linéaires qui sont indépendantes des masses et sont reliées uniquement à la structure électronique de la molécule ⁽⁶¹⁾. Chaque « paramètre dipolaire effectif » est associé à une coordonnée interne symétrique.

On voit qu'il est possible de déterminer les paramètres dipolaires effectifs à partir de données expérimentales (coefficients d'absorption et composantes du moment dipolaire total). Au contraire, le plus souvent, il ne sera pas possible de calculer ensuite individuellement chacun des paramètres μ^0 , ϵ , $(\partial\mu/\partial R_j)_0$, car leur nombre est en général plus élevé que le nombre des paramètres dipolaires

⁽⁵⁹⁾ Nous verrons plus loin comment on choisit le signe convenable pour chacun de ces coefficients.

⁽⁶⁰⁾ Le terme de moment dipolaire effectif de liaison a déjà été utilisé par divers auteurs, en particulier Hornig & MacKean [49], Dickson, Mills & Crawford [13].

⁽⁶¹⁾ En fait, le plus souvent, nous appellerons « paramètres dipolaires effectifs » ces combinaisons linéaires, à un facteur près, lié à la géométrie de la molécule.

effectifs que l'on peut déterminer ⁽⁶²⁾.

Si l'on s'intéresse particulièrement aux paramètres de liaison μ^0 , ϵ , $(\partial\mu/\partial R_i)_0$, il faudra pour les déterminer rechercher d'autres relations que celles découlant du calcul que nous avons développé. De telles relations pourront en particulier être tirées d'études sur les orbitales moléculaires. En effet, les modifications apportées à la répartition des charges électroniques d'une molécule par ses déformations sont liées aux changements d'hybridation de ses orbitales moléculaires.

Nous allons développer la formule (III.20) dans le cas particulier d'une molécule XYZ_3 afin de préciser la forme des paramètres dipolaires effectifs en fonction des μ^0 , ϵ , $(\partial\mu/\partial R_i)_0$.

4. Exemple d'application à une molécule XYZ_3 .

— Considérons une molécule XYZ_3 appartenant au groupe de symétrie C_{3v} . Le trièdre $Oxyz$ a son origine au centre de gravité de la molécule (fig. 2).

Les coordonnées internes symétriques habituellement choisies sont les suivantes.

a) Type de symétrie A_1 :

$$(III.24) \quad \begin{aligned} S_1 &= \Delta D, & S_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_3), \\ S_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} [A (\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{31}) + \\ &\quad + B (\Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3)] \quad (63) \end{aligned}$$

b) Type de symétrie E :

$$(III.24') \quad \left\{ \begin{aligned} S_{41} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \Delta d_1 - \Delta d_2 - \Delta d_3), & S_{42} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta d_2 - \Delta d_3), \\ S_{51} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3), & S_{52} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \beta_2 - \Delta \beta_3), \\ S_{61} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{31}), & S_{62} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_{31} - \Delta \alpha_{12}), \end{aligned} \right.$$

où ΔD , Δd_i , $\Delta \beta_i$, $\Delta \alpha_{ik}$ désignent respectivement les variations des longueurs XY et $XZ_{(i)}$ et des angles $YXZ_{(i)}$ et $Z_{(i)}XZ_{(k)}$ ($i \neq k$; $i, k = 1, 2, 3$). Le moment dipolaire de la liaison XY est supposé positif dans le sens $X \rightarrow Y$, celui $\mu_{(i)}$ d'une liaison $XZ_{(i)}$ dans le sens $X \rightarrow Z_{(i)}$. Soit μ_D^0 et ϵ_D respectivement le moment dipolaire à l'équilibre et la charge effective de la liaison XY , μ_d^0 et ϵ_d respectivement le moment dipolaire à l'équilibre et la charge effective des liaisons $XZ_{(i)}$. On définit en outre

⁽⁶²⁾ Nous trouvons ici un cas très différent de celui des constantes de force où l'on pouvait déterminer en principe toutes les constantes individuellement (sauf celles associées à des coordonnées internes apparaissant dans des relations de redondance) à condition de mesurer un nombre suffisant de fréquences de molécules isotopiques.

$$(63) \quad \begin{aligned} A &= -3 \sqrt{2} \sin 2\beta^0 / (4 \sin^2 \alpha^0 + 9 \sin^2 2\beta^0)^{1/2}, \\ B &= -2 \sqrt{2} \sin \alpha^0 / (4 \sin^2 \alpha^0 + 9 \sin^2 2\beta^0)^{1/2}. \end{aligned}$$

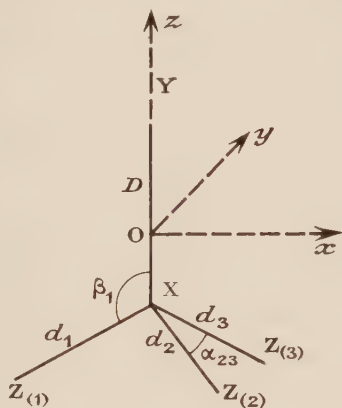


FIG. 2.

$$\varepsilon_D^d = \left(\frac{\partial \mu_{d1}}{\partial D} \right)_0, \quad \varepsilon_{d'}^d = \left(\frac{\partial \mu_{d1}}{\partial d_{1'}} \right)_0, \quad \varepsilon_d^D = \left(\frac{\partial \mu_D}{\partial d_1} \right)_0;$$

$$\mu_\alpha^d = \left(\frac{\partial \mu_{d1}}{\partial \alpha_{ik}} \right)_0, \quad \mu_{\alpha'}^d = \left(\frac{\partial \mu_{d1}}{\partial \alpha_{k1}} \right)_0, \quad \mu_\beta^d = \left(\frac{\partial \mu_{d1}}{\partial \beta_1} \right)_0, \quad \mu_{\beta'}^d = \left(\frac{\partial \mu_{d1}}{\partial \beta_{1'}} \right)_0.$$

L'application de la formule (III.20) avec une certaine matrice $^s A_0$ permet de calculer les coefficients de variation du moment dipolaire associés aux coordonnées internes *symétriques* définies par (III.21) et (III.21') :

$$(III.22) \quad \begin{cases} z_{e_1} = \varepsilon_D + 3 \varepsilon_D^d \cos \beta^0, \\ z_{e_2} = \sqrt{3} (\varepsilon_d + 2 \varepsilon_{d'}^d) \cos \beta^0 + \sqrt{3} \varepsilon_d^D, \\ z_{e_3} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \mu_d^0 B \sin \beta^0 + \frac{\sqrt{3}}{2} [A (\mu_{\alpha'}^d + 2 \mu_\alpha^d) + \\ + B (\mu_\beta^d + 2 \mu_{\beta'}^d)] \cos \beta^0 + \frac{\sqrt{3}}{2} (A \mu_\alpha^D + B \mu_\beta^D), \end{cases}$$

$$(III.23) \quad \begin{cases} x_{e_{41}} = -\frac{\sqrt{3}}{2} (\varepsilon_d - \varepsilon_{d'}^d) \sin \beta^0 - \frac{M_{(z)}^0}{I_{yy}^e} \frac{\sqrt{3}}{2} m_Z h^0 \sin \beta^0 = {}^y e_{42}, \\ x_{e_{51}} = -\sqrt{6} \mu_d^0 \cos \beta^0 - \frac{\sqrt{3}}{2} (\mu_\beta^d - \mu_{\beta'}^d) \sin \beta^0 + \\ + \frac{M_{(z)}^0}{I_{yy}^e} \sqrt{6} m_Z d^0 \left(d^0 \cos^2 \beta^0 + \frac{d^0 \sin^2 \beta^0}{2} - h^0 \cos \beta^0 \right) = {}^y e_{52}, \\ x_{e_{61}} = -\sqrt{2} \mu_d^0 \cos \frac{\alpha^0}{2} - \sqrt{2} (\mu_{\alpha'}^d - \mu_\alpha^d) \sin \frac{\alpha^0}{2} + \\ + \frac{M_{(z)}^0}{I_{yy}^e} \sqrt{2} m_Z \cos \frac{\alpha^0}{2} d^0 (d^0 \cos \beta^0 - h^0) = {}^y e_{62}. \end{cases}$$

Dans ces expressions, m_Z est la masse d'un atome Z, I_{yy}^e est le moment d'inertie à l'équilibre de la molécule par rapport à l'axe Oy , h^0 est la distance OX , $M_{(z)}^0$ est la composante sur Oz du moment dipolaire total à l'équilibre, c'est-à-dire le moment lui-même. Si dans ${}^x e_{41}$, ${}^x e_{51}$, ${}^x e_{61}$, on remplace $M_{(z)}^0$ par son expression en fonction de μ_d^0 et μ_D^0 ,

$$(III.24) \quad M_{(z)}^0 = \mu_D^0 + 3 \mu_d^0 \cos \beta^0,$$

on obtient

$$(III.23') \quad \begin{cases} x_{e_{41}} = -\frac{\sqrt{3}}{2} (\varepsilon_d - \varepsilon_{d'}^d) \sin \beta^0 - (\mu_D^0 + 3 \mu_d^0 \cos \beta^0) \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{m_Z h^0 \sin \beta^0}{I_{yy}^e}, \\ x_{e_{51}} = -\sqrt{6} \mu_d^0 \cos \beta^0 \left[1 - \frac{3 m_Z d^0 (d^0 \cos^2 \beta^0 + \frac{1}{2} d^0 \sin^2 \beta^0 - h^0 \cos \beta^0)}{I_{yy}^e} \right] + \\ + \mu_D^0 \frac{\sqrt{6} m_Z d^0 (d^0 \cos^2 \beta^0 + \frac{1}{2} d^0 \sin^2 \beta^0 - h^0 \cos \beta^0)}{I_{yy}^e} - \frac{\sqrt{3}}{2} (\mu_\beta^d - \mu_{\beta'}^d) \sin \beta^0, \\ x_{e_{61}} = -\sqrt{2} \mu_d^0 \cos \frac{\alpha^0}{2} \left[1 - \frac{3 m_Z d^0 \cos \beta^0 (d^0 \cos \beta^0 - h^0)}{I_{yy}^e} \right] + \\ + \mu_D^0 \frac{\sqrt{2} m_Z \cos (\alpha^0/2) d^0 (d^0 \cos \beta^0 - h^0)}{I_{yy}^e} - \sqrt{2} (\mu_{\alpha'}^d - \mu_\alpha^d) \sin \frac{\alpha^0}{2}. \end{cases}$$

Les formules (III.22) et (III.23') [qui expriment l'équation (III.19) pour une molécule XYZ_3] sont celles qui relient le plus explicitement les $\beta_{e_{t\sigma}}$ (déterminés expérimentalement) aux paramètres qui nous intéressent μ^0 , ε et $(\partial\mu/\partial R_i)_0$.

L'examen des formules (III.22) et (III.23) montre que, quel que soit le nombre de molécules isotopiques dont on dispose, la mesure des intensités des bandes d'absorption permettra d'atteindre, dans le cas des molécules XYZ_3 , les combinaisons linéaires suivantes des paramètres μ^0 , ε , $(\partial\mu/\partial R_i)_0$:

$$(III.25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_D + 3 \varepsilon_D^a \cos \beta^0, \quad \varepsilon_a + 2 \varepsilon_a^a + \frac{1}{\cos \beta^0} \varepsilon_D^a, \\ \mu_a^0 - \frac{\cos \beta^0}{B \sin \beta^0} [A (\mu_{\alpha'}^a + 2 \mu_{\alpha}^a) + B (\mu_{\beta}^a + 2 \mu_{\beta'}^a)] - \\ - \frac{1}{B \sin \beta^0} (A \mu_{\alpha}^D + B \mu_{\beta}^D), \quad \varepsilon_a - \varepsilon_a^a, \\ \mu_a^0 + \frac{\sin \beta^0}{2 \cos \beta^0} (\mu_{\beta}^a - \mu_{\beta'}^a), \quad \mu_a^0 + \frac{\sin (\alpha^0/2)}{\cos (\alpha^0/2)} (\mu_{\alpha'}^a - \mu_{\alpha}^a). \end{array} \right.$$

Ce sont les combinaisons linéaires (III.25) que nous appellerons « paramètres dipolaires effectifs » de la molécule XYZ_3 ⁽⁶⁴⁾ ⁽⁶⁵⁾.

On voit qu'il est impossible d'atteindre individuellement les moments de liaison ou les charges effectives, même en tenant compte de la relation supplémentaire entre μ_a^0 et μ_D^0 fournie par la valeur du moment dipolaire total à l'équilibre.

5. L'analyse que nous venons d'effectuer pour une molécule XYZ_3 appartenant au type de symétrie C_{3v} est applicable à la plupart des molécules [les exceptions sont relatives à des molécules possédant une géométrie ou une symétrie bien particulières ⁽⁶⁶⁾].

⁽⁶⁴⁾ Crawford, au lieu d'introduire explicitement des termes d'interaction, associe à chaque coordonnée interne symétrique un moment dipolaire « effectif » de liaison, différent pour chaque coordonnée. Dans l'exemple de la molécule XYZ_3 , chaque paramètre « effectif » de Crawford [13] représente l'une des combinaisons linéaires (III.25).

⁽⁶⁵⁾ Nous devons remarquer que, dans une molécule contenant plusieurs types de liaisons, si une coordonnée interne symétrique est une coordonnée de déformation angulaire et si elle appartient au même type de symétrie qu'une rotation, la forme du paramètre dipolaire effectif correspondant dépend du choix de la matrice sA_0 .

Par exemple, il existe une autre façon d'écrire le coefficient $^xe_{51}$ de l'équation (III.23), à savoir

$$^xe_{51} = \frac{\sqrt{6}}{3} \mu_D^0 - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} (\mu_{\beta}^a - \mu_{\beta'}^a) \sin \beta^0 - \frac{M_z^0}{I_{yy}^e} \frac{\sqrt{6}}{3} m_Y D^0 (D^0 - h^0).$$

Le paramètre dipolaire effectif associé à S_5 est alors

$$\mu_D^0 - \frac{3 \sin \beta^0}{2} (\mu_{\beta}^a - \mu_{\beta'}^a)$$

au lieu de celui donné dans (III.25) :

$$\mu_a^0 + \frac{\sin \beta^0}{2 \cos \beta^0} (\mu_{\beta}^a - \mu_{\beta'}^a).$$

On déduit l'un de l'autre en utilisant l'expression (III.24) du moment dipolaire total. C'est pourquoi il est équivalent de faire apparaître l'un ou l'autre « paramètre dipolaire effectif ».

⁽⁶⁶⁾ Par exemple, pour une molécule du type XY_2 ou XY_3 , on peut déterminer chaque paramètre dipolaire de liaison.

Pour des molécules appartenant aux groupes C_1 , C_2 , C_s , les molécules isotopiques peuvent

Ainsi que nous l'avons vu dans le cas de la molécule XYZ_3 , les paramètres dipolaires effectifs d'une molécule peuvent être considérés comme la somme d'un terme principal, moment de liaison ou charge effective, et de termes d'interaction.

On peut les classer en trois catégories, pour les molécules non cycliques.

a) Le terme principal est un moment de liaison et les termes d'interaction se rapportent aux variations de ce même moment en fonction des variations d'angles dans la molécule. Nous parlerons alors pour désigner ce paramètre « effectif » de « moment dipolaire de liaison apparent ».

b) Le terme principal est un moment de liaison et les termes d'interaction sont de deux types : certains se rapportent aux variations de ce même moment en fonction de variations d'angles ; les autres se rapportent aux variations des moments de liaisons différentes en fonction des mêmes angles.

c) Le terme principal est la charge effective d'une liaison et les termes d'interaction se rapportent aux variations, en fonction de l'allongement de cette liaison, des moments des autres liaisons.

Le nombre de paramètres dipolaires effectifs d'une molécule que l'on peut déterminer est limité au nombre de vibrations de la molécule considérée qui sont actives en infrarouge.

Remarques. — a) Il faut souligner que l'utilisation de molécules isotopiques, même dans les cas où elle ne permet pas de déterminer davantage de paramètres, est cependant très précieuse. En effet, les « paramètres dipolaires effectifs » sont indépendants des masses et doivent, par suite, avoir les mêmes valeurs pour toutes les molécules isotopiques dont on dispose.

Ceci permet de choisir, pour chaque molécule, le système de coefficients $\beta_{e_{t\sigma}}$ convenable parmi tous ceux correspondant aux différentes combinaisons de signes possibles pour les coefficients $\beta_{d_{s\sigma}}$ [13] ⁽⁶⁷⁾. Par ailleurs, il peut être plus avantageux de mesurer une bande d'absorption dans telle molécule isotopique plutôt que dans telle autre (bande mieux isolée dans le spectre ou pour laquelle « la localisation de l'énergie potentielle » est meilleure).

b) Certains auteurs (par exemple Morcillo, Herranz & Biarge [15]) négligent a priori tous les termes d'interaction dans les expressions des $\beta_{e_{t\sigma}}$, ce qui revient, comme nous l'avons dit plus haut, à considérer le moment dipolaire total de la molécule comme la somme de moments de liaison, indépendants entre eux, chacun étant fonction uniquement de la longueur de la liaison qu'il caractérise. Le nombre de paramètres à calculer est cette fois plus petit que le nombre de données expérimentales.

Dans le cas de la molécule XYZ_3 , on voit que ϵ_a peut alors être calculé à partir soit de z_{e_2} , soit de x_{e_4} et que μ_a^0 et μ_D^0 peuvent être calculés à partir soit de z_{e_3} et $x_{e_{51}}$, soit de z_{e_3} et $x_{e_{61}}$, soit de $x_{e_{51}}$ et $x_{e_{61}}$. Les différents résultats ne sont en général

fournir des données supplémentaires qui sont nécessaires pour déterminer les paramètres dipolaires effectifs associés à chacun des coefficients β_{e_t} correspondant à une coordonnée symétrique S_t .

⁽⁶⁷⁾ Il faut remarquer en outre que les signes des coefficients $\beta_{e_{t\sigma}}$ ne peuvent être déterminés de façon absolue que si dans leur expression intervient une composante du moment dipolaire total à l'équilibre dont le sens est déterminé sans ambiguïté. Sinon, on ne peut obtenir que les signes relatifs des coefficients $\beta_{e_{t\sigma}}$.

compatibles entre eux qu'avec une approximation assez grossière. Par ailleurs les valeurs des moments de liaison obtenues par cette méthode rendent mal compte du moment dipolaire total de la molécule. On en déduit que dans la plupart des cas les termes d'interaction ne sont pas négligeables.

Il est important de souligner que cette simplification ne permet pas d'exploiter complètement les données provenant des mesures d'intensité.

5. Corrections aux hypothèses sur les moments dipolaires de liaison. — La formulation que nous avons adoptée jusqu'à présent résulte de la décomposition du moment dipolaire instantané d'une molécule en moments de liaison qui ne sont pas indépendants entre eux mais qui restent dirigés le long des liaisons.

On peut être amené à considérer d'autres contributions au moment dipolaire instantané [50].

1. Quand certains atomes d'une molécule possèdent des électrons non appariés, ceux-ci jouent un rôle important dans la valeur de son moment dipolaire.

L'hybridation des orbitales de ces électrons varie beaucoup au cours des déformations de la molécule ; par conséquent, les électrons non appariés fournissent une contribution importante aux intensités de certaines bandes de vibration ⁽⁶⁸⁾.

Pour tenir compte de la contribution des électrons non appariés au moment dipolaire instantané, on peut utiliser la méthode que nous avons développée au paragraphe III.3 en introduisant des paramètres supplémentaires qui peuvent être :

les moments dipolaires de leurs orbitales que nous désignerons dans la suite par $\vec{\mu}_e$,

les coefficients de variation de ces moments en fonction des coordonnées internes.

La composante suivant l'axe $O\beta$ du moment dipolaire instantané de la molécule s'écrira alors, si l'on a à tenir compte d'un seul moment $\vec{\mu}_e$,

$$M_{(\beta)} = \sum_{(i' i'')} \mu_{(i' i'')} \cos(\vec{i' i'}, \vec{O\beta}) + \mu_e \cos(\vec{\mu}_e, \vec{O\beta}).$$

Au deuxième membre de l'équation (III.10), qui sert de base au calcul des coefficients β_{e_j} , on devra par suite ajouter les deux termes suivants :

$$(\partial \mu_e / \partial R_j)_0 \cos(\vec{\mu}_e, \vec{O\beta})^0 \text{ et } \mu_e^0 [\partial \cos(\vec{\mu}_e, \vec{O\beta}) / \partial R_j]_0.$$

Le premier terme s'introduit facilement dans les formules (III.11'), (III.17) ou (III.20) en ajoutant, pour chaque doublet :

dans la matrice $[\mu_j^{(i' i'')}]$ une ligne constituée par les paramètres $(\partial \mu_e / \partial R_j)_0$; parmi ces paramètres, certains seront très importants, puisqu'ainsi que nous l'avons dit plus haut, l'hybridation des orbitales des électrons non appariés et par

⁽⁶⁸⁾ Par exemple, dans l'ammoniac, McKean & Schatz [51] ont trouvé que le moment dipolaire de la liaison NH et le moment du doublet d'électrons non appariés fixés sur l'azote ont sensiblement la même valeur 0,7 debye, le moment dipolaire total de la molécule étant égal à 1,47 debye. Ce résultat a été obtenu à partir des coefficients d'absorption des bandes de vibration, en tenant compte d'un seul terme d'interaction $[\partial \mu_{(\text{doublet})} / \partial (\Delta\alpha)]_0$ que des considérations théoriques conduisent ces auteurs à poser égal à $-1,35 \mu_{(\text{doublet})}^0$, c'est-à-dire à $-0,95$ debye/rd (α désigne un angle HNH).

Une étude théorique de la répartition des orbitales moléculaires a conduit Duncan & Pople [52], Cohan & Coulson [53], Burnelle & Coulson [54] à trouver des valeurs encore plus grandes pour $\mu_{(\text{doublet})}^0$ et $[\partial \mu_{(\text{doublet})} / \partial (\Delta\alpha)]_0$.

suite leur moment dipolaire varie beaucoup lors de certaines déformations moléculaires ;

dans la matrice ligne ${}^{\beta}K'$, un élément constitué par le cosinus directeur $\cos(\vec{\mu}_e, \vec{O}\beta)^0$, que l'on peut supposer connu dans la configuration d'équilibre de la molécule.

Le deuxième terme à ajouter dans l'équation (III.10) est délicat à évaluer. En effet, on ne sait pas en général comment s'orientent les orbitales des électrons non appariés au cours des vibrations. Si on suppose, par exemple, qu'elles restent fixes par rapport au trièdre *Oxyz*, c'est-à-dire ne se réorientent pas par rapport à la molécule déformée, ce terme est nul. Il suffit alors dans l'équation (III.17) ou (III.20) d'éliminer les termes où apparaissent μ_e (termes qui proviennent de la matrice $[{}^{\beta}e_p]$ par l'intermédiaire des composantes du moment dipolaire total à l'équilibre).

Au contraire, si l'on considère que les orbitales des électrons non appariés se déplacent par rapport au trièdre *Oxyz*, il convient d'ajouter dans l'équation (III.17) ou (III.20) des termes où apparaissent μ_e^0 et qui dépendent des hypothèses faites sur la réorientation des orbitales.

Rappelons que, même si l'on ne tient pas compte des électrons non appariés, le nombre de paramètres μ^0 , ε et $(\partial\mu/\partial R_j)_0$ utilisés est supérieur ou égal au nombre de paramètres « effectifs » que l'on peut déterminer à partir des mesures d'intensité. Par suite, on peut conduire les calculs sans introduire explicitement les paramètres supplémentaires associés à ces électrons, c'est-à-dire en décomposant arbitrairement le moment dipolaire instantané de la molécule uniquement en moments de liaison. Ces moments de liaison contiendront une participation importante des moments dipolaires associés aux électrons non appariés. De même, certains des termes d'interaction $(\partial\mu_{(1'1'')}/\partial R_j)_0$ seront très grands car ils proviendront essentiellement des variations de ces moments au cours des déformations moléculaires.

A la fin des calculs, il sera toujours possible de faire apparaître dans les expressions des paramètres dipolaires effectifs les termes associés aux électrons non appariés, ce qui est plus conforme à la réalité.

2. Certains auteurs ont été amenés à introduire des moments dipolaires de liaison transversaux ⁽⁶⁹⁾ dans la configuration d'équilibre de la molécule.

Quelques auteurs introduisent de plus des moments transversaux induits par la déformation des molécules ⁽⁷⁰⁾.

⁽⁶⁹⁾ L'hypothèse selon laquelle un moment de liaison est dirigé suivant cette liaison suppose l'isotropie des nuages électroniques autour de l'axe joignant deux noyaux atomiques. Ceci n'est qu'une approximation du fait des interactions existant entre les orbitales moléculaires. Hamilton [55], Burnelle & Coulson [54] ont, par exemple, évalué récemment les composantes suivant la liaison et perpendiculairement à la liaison des moments de liaison dans la molécule d'eau, en utilisant les orbitales moléculaires calculées par la méthode du champ autocohérent l. c. a. o. par Ellison & Shull [56]. Ces auteurs ont obtenu une valeur assez grande pour la composante perpendiculaire.

⁽⁷⁰⁾ Durant une vibration au cours de laquelle un angle entre deux liaisons est déformé, il peut arriver que les orbitales moléculaires ne suivent pas exactement les liaisons, c'est-à-dire ne gardent pas la même orientation par rapport à l'axe joignant deux atomes liés. Cette idée de « l'orbital-following » a été proposée par Heath & Linnett [57] puis utilisée par exemple par Cohan & Coulson [53] et Coulson & Stephen [58]. Il en résulte que le moment dipolaire de

On peut facilement ajouter dans nos formules des termes pour tenir compte : des composantes des moments perpendiculaires aux liaisons dans la configuration d'équilibre de la molécule ; le moment dipolaire de liaison que nous avons considéré jusqu'à présent deviendrait la composante $\mu(i'i'')_{(\text{parallèle})}$ et il suffirait d'ajouter des termes en $\mu(i'i'')_{(\text{perpendiculaire})}$ analogues aux termes en $\mu(i'i'')_{(\text{parallèle})}$, mais dans lesquels l'angle $(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})$ serait remplacé par l'angle complémentaire ;

de l'orientation variable des orbitales par rapport aux liaisons ; les paramètres supplémentaires à introduire pour tenir compte de cet effet pourraient être des coefficients, compris entre 0 et 1, affectant dans la formule (III. 10) chaque coefficient $[\partial \cos(\vec{i'i''}, \vec{O\beta})/\partial R_j]_0$, où R_j désigne la variation d'un angle.

3. Conclusion. — On voit en définitive que l'on peut décomposer les coefficients ${}^\beta e_{t\sigma}$ de façon plus ou moins complexe. A partir des valeurs des coefficients d'absorption mesurés, il convient donc de commencer par déterminer les paramètres dipolaires effectifs. Ensuite, on peut les interpréter dans tous les cas en fonction de moments de liaison, charges effectives et termes d'interaction, suivant le formalisme du paragraphe III. 3, et éventuellement en fonction de divers autres paramètres suggérés par une étude des orbitales moléculaires.

6. Remarques. — La précision avec laquelle on peut calculer les coefficients ${}^\beta e_{t\sigma}$ et, par suite, les paramètres dipolaires effectifs d'une molécule dépend de :

la précision sur la mesure des coefficients d'absorption, elle est de l'ordre de quelques pour cent dans la plupart des cas ;

la valeur respective des différents paramètres dipolaires « effectifs » de la molécule. Si certains de ces paramètres sont très prépondérants par rapport aux autres, ils déterminent presque entièrement les intensités des bandes d'absorption. On pourra aisément les calculer à partir des coefficients d'absorption mais le calcul des autres paramètres sera beaucoup moins précis (en particulier parce que ce sont les carrés des paramètres qui interviennent dans les coefficients d'absorption).

Le cas le plus favorable est celui où, pour une coordonnée normale $Q_{s\sigma}$, un seul élément ${}^S L_{ts}$ est prépondérant (par suite, l'énergie potentielle est bien localisée par la coordonnée interne symétrique $S_{t\sigma}$) et affecte, dans l'expression de ${}^\beta d_{s\sigma}$ un coefficient ${}^\beta e_{t\sigma}$ important. Il est évident que la détermination de ce coefficient ${}^\beta e_{t\sigma}$ et, par suite, du paramètre « effectif » qui lui est associé, sera faite dans de bonnes conditions. Même si l'on n'a pas effectué un calcul de vibration complet, ni mesuré les intensités de toutes les autres bandes d'absorption, on pourra cependant obtenir une valeur convenable de ce paramètre à partir du seul coefficient d'absorption de la bande correspondante (par exemple, cas de la vibration de valence des hydroxyles alcooliques).

7. Appendice. — 1. Calcul des coefficients ${}^\beta e_{\alpha t}$. — En dérivant l'équation (III. 9) par rapport aux coordonnées cartésiennes de déplacement, on obtient

liaison n'est plus dirigé suivant cette liaison dans la configuration déformée de la molécule, même s'il l'était dans sa configuration d'équilibre (certains auteurs parlent dans ce cas de « liaison » courbée).

$${}^{\beta}e_{\alpha i} = \left[\frac{\partial M_{(\beta)}}{\partial (\Delta \alpha_i)} \right]_0 = \sum_{(i' i'')} \left\{ \mu_{(i' i'')}^0 \left[\frac{\partial \cos(\vec{i' i''}, \vec{O\beta})}{\partial (\Delta \alpha_i)} \right]_0 + \cos(\vec{i' i''}, \vec{O\beta})^0 \left[\frac{\partial \mu_{(i' i'')}}{\partial (\Delta \alpha_i)} \right]_0 \right\}.$$

Le premier terme dans l'accolade correspond au changement d'orientation des vecteurs $\vec{\mu}_{(i' i'')}$ lorsque l'atome i est déplacé parallèlement à l'axe Ox . Il n'est différent de 0 que si $i = i'$ ou i'' .

Le deuxième terme correspond à la variation de la longueur des vecteurs $\vec{\mu}_{(i' i'')}$ lorsque l'atome i est déplacé parallèlement à l'axe Ox . Or le module d'un moment dipolaire de liaison $\mu_{(i' i'')}$ ne dépend que des coordonnées R_j . Par suite on peut écrire

$$\left[\frac{\partial \mu_{(i' i'')}}{\partial (\Delta \alpha_i)} \right]_0 = \sum_j \left(\frac{\partial \mu_{(i' i'')}}{\partial R_j} \right)_0 \frac{\partial R_j}{\partial (\Delta \alpha_i)} = \sum_j \left(\frac{\partial \mu_{(i' i'')}}{\partial R_j} \right)_0 B_{ji}^{\alpha}$$

et

$${}^{\beta}e_{\alpha i} = \sum_{(i' i'')} \left\{ \mu_{(i' i'')}^0 \left[\frac{\partial \cos(\vec{i' i''}, \vec{O\beta})}{\partial (\Delta \alpha_i)} \right]_0 + \cos(\vec{i' i''}, \vec{O\beta})^0 \sum_j \left(\frac{\partial \mu_{(i' i'')}}{\partial R_j} \right)_0 B_{ji}^{\alpha} \right\}.$$

Cette dernière équation est la forme développée de l'équation matricielle (III.15).

Lorsque l'on néglige les termes d'interaction, on trouve :

$$\begin{aligned} \text{si } \beta \neq \alpha, \quad {}^{\beta}e_{\alpha i} &= \sum_{(i' i'')} \left[\cos(\vec{i' i''}, \vec{O\beta})^0 \cos(\vec{i' i''}, \vec{O\alpha})^0 \left(-\frac{\mu_{(i' i'')}}{r_{(i' i'')}^0} + \varepsilon_{(i' i'')} \right) \right]; \\ \text{si } \beta = \alpha, \quad {}^{\alpha}e_{\alpha i} &= \sum_{(i' i'')} \left[\mu_{(i' i'')}^0 \frac{\sin^2(\vec{i' i''}, \vec{O\alpha})^0}{r_{(i' i'')}^0} + \varepsilon_{(i' i'')} \cos^2(\vec{i' i''}, \vec{O\alpha})^0 \right]. \end{aligned}$$

2. Calcul des coefficients ${}^{\beta}e_p$. —

$${}^{\beta}e_p = \left(\frac{\partial M_{(\beta)}}{\partial \mathcal{R}_p} \right)_0 = \sum_{\alpha, i} {}^{\beta}e_{\alpha i} \left[\frac{\partial (\Delta \alpha_i)}{\partial \mathcal{R}_p} \right]_0 = \sum_{\alpha, i} {}^{\beta}e_{\alpha i} a_{\alpha}^{ip}$$

ou, sous forme matricielle, $[{}^{\beta}e_p] = [{}^{\beta}e_{\alpha i}] \mathbf{a}$. Remplaçons la matrice $\mathbf{a}$ par sa valeur tirée de (I.43) :

$$[{}^{\beta}e_p] = [{}^{\beta}e_{\alpha i}] \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1}.$$

Si on remplace la matrice $[{}^{\beta}e_{\alpha i}]$ par son expression (III.15), on obtient

$$[{}^{\beta}e_p] = {}^{\beta}K' [\mu_j^{(i' i'')}] \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1} + \mu' [{}^{\beta}K_{\alpha i}^{(i' i'')}] \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1}.$$

Compte tenu de l'équation (I.33'), il reste

$$[{}^{\beta}e_p] = \mu' [{}^{\beta}K_{\alpha i}^{(i' i'')}] \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}' \mathbf{N}^{-1},$$

c'est-à-dire l'équation (III.16).

CONCLUSION

Nous avons proposé une présentation nouvelle pour le calcul des constantes de force à partir des diverses données spectroscopiques. Notre étude a pour résultat de réduire le plus possible le nombre des étapes intermédiaires de ce calcul, en particulier lorsqu'on utilise les données expérimentales provenant de l'analyse des spectres de vibration-rotation : constantes de distorsion centrifuge et coefficients de couplage de Coriolis.

Nous avons ensuite appliqué le même formalisme au calcul de la répartition des charges électroniques (et de la variation de cette répartition au cours de la vibration) à partir des intensités des bandes de vibration fondamentales.

Notre méthode apparaît intéressante en particulier dans le cas de molécules complexes lorsqu'on se propose d'introduire tous les coefficients $(\partial\mu/\partial R_j)_0$ dans les expressions des coefficients $^B e_{\tau\sigma}$ de variation du moment dipolaire en fonction des coordonnées internes symétriques.

Nous pensons que le formalisme proposé peut permettre une liaison plus aisée que les divers formalismes partiels antérieurs entre les travaux relatifs à la vibration-rotation et ceux relatifs à la vibration seulement.

De plus, il présente l'avantage de conduire à des calculs très systématiques et cohérents pour déduire des spectres de vibration le maximum d'information sur le champ de forces et la répartition électronique des molécules.

Application au méthanol. — Nous avons appliqué l'étude générale développée dans les chapitres précédents à la molécule de méthanol.

Les fréquences de vibration que nous avons mesurées pour les quatre variétés isotopiques du méthanol possédant la même symétrie, CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH et CD_3OD , nous ont permis de déterminer les constantes de force de cette molécule [59 à 62] en utilisant la méthode d'itération décrite au paragraphe II.2. Les valeurs des constantes de force obtenues après trois itérations rendent compte des fréquences de vibration des quatre molécules avec une erreur moyenne de 0,36 % pour les fréquences appartenant au type de symétrie A_1 et 0,84 % pour celles appartenant au type de symétrie A_2 . L'étude de la « localisation de l'énergie » nous a permis de discuter la nomenclature des différents modes de vibration et de comprendre le comportement des bandes d'absorption du méthanol lorsque les molécules s'associent par des liaisons hydrogène.

Les valeurs que nous avons trouvées pour les constantes de force permettent de rendre compte de façon satisfaisante des autres données expérimentales qui sont connues pour CH_3OH (constantes de distorsion centrifuge, amplitudes moyennes de vibration) [61]. D'autre part, elles sont en harmonie avec les valeurs établies par Mills et ses collaborateurs pour les constantes de force des halogénures de méthyle. Cette comparaison est aussi effectuée dans la référence [61].

Les résultats que nous avons obtenus pour les matrices $^S L$ lors de notre calcul des constantes de force nous ont ensuite permis de déterminer les paramètres dipolaires effectifs du méthanol à partir des coefficients d'absorption de certaines bandes de vibration dont nous avons mesuré l'intensité [62]. Notons que la méthode que nous avons proposée pour le calcul des coefficients $(\partial M_{(\beta)}/\partial S_1)_0$ a été particulièrement utile dans le cas du méthanol dont la configuration à l'équilibre présente une symétrie peu élevée. Les intensités relatives de l'ensemble des bandes d'absorption des quatre molécules de méthanol peuvent être interprétées en utilisant les valeurs que nous avons obtenues pour les paramètres dipolaires effectifs. Nos résultats nous ont permis de discuter l'importance du rôle des électrons non appariés dans la valeur des intensités des bandes d'absorption.

Nous avons donc proposé la première interprétation complète des spectres de vibration de l'alcool méthylique, tant au point de vue des fréquences qu'au point de vue des intensités. L'exemple du méthanol peut être le point de départ de l'interprétation des spectres d'alcools plus complexes.

Mais pour mettre complètement à profit les méthodes exposées dans cette thèse,

il serait souhaitable de choisir des molécules suffisamment simples, dont les fréquences à l'ordre 0 et les constantes d'interaction vibration-rotation pourraient être déterminées avec précision.

Je remercie très vivement M^r J.-P. Mathieu, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et M^r E. B. Wilson Jr, Professeur à l'Université de Harvard, d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Les calculs numériques dont j'ai eu besoin ont été effectués sur un ordinateur I.B.M.704 grâce à une bourse attribuée par le Fonds de Recherches de l'Institut Européen de Calcul Scientifique. Je suis heureuse d'exprimer ma gratitude à M^r Durand, Doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse, qui préside le Comité d'attribution des bourses et mes remerciements vont aussi à M^{rs} les Ingénieurs de I.B.M.-France pour leur grande complaisance et leur aide.

Je veux également remercier M^r R. Viallard, Directeur de recherches au C.N.R.S., et M^{me} M. Corval, Chargée de recherches, qui m'ont fourni les méthanol deutérés.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à M^{lle} Y. Cauchois, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, pour avoir bien voulu guider avec sollicitude mes débuts dans la recherche scientifique.

Je suis très reconnaissante à M^{rs} P. Barchewitz et G. Amat, Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris ; ils m'ont accueillie dans leurs laboratoires. L'intérêt qu'ils ont pris à mon travail a été pour moi un encouragement précieux.

Mon travail a été dirigé par M^r L. Henry, Maître de recherches au C.N.R.S. Son aide constante et ses conseils avisés au cours de nombreuses discussions m'ont permis de mener à bien cette thèse. Qu'il soit assuré de ma fidèle reconnaissance.

RÉFÉRENCES

- [1] E. B. WILSON Jr, *Jl chem. Physics*, t. **7**, 1939, p. 1047 ; t. **9**, 1941, p. 76.
 - [2] E. B. WILSON Jr, J. C. DECIUS & P. C. CROSS, *Molecular vibrations*, éd. McGraw-Hill, New York, 1955.
 - [3] D. KIVELSON & E. B. WILSON Jr, *Jl chem. Physics*, t. **20**, 1952, p. 1575.
 - [4] D. KIVELSON & E. B. WILSON Jr, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 1229 ; E. B. WILSON Jr, *Jl chem. Physics*, t. **27**, 1957, p. 986 ;
 - [5] S. R. POLO, *Jl chem. Physics*, t. **24**, 1956, p. 1117.
 - [6] I. M. MILLS, *Spectrochim. Acta*, t. **16**, 1960, p. 35.
 - [7] J. ALDOUS & I. M. MILLS, a) *Spectrochim. Acta*, t. **18**, 1962, p. 1073 ; b) *ibid.*, t. **19**, 1963, p. 1567.
 - [8] Y. MORINO, E. HIROTA, A. TAKAHASHI & K. MAEDA, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 1927.
 - [9] Y. MORINO & E. HIROTA, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 737 ; t. **28**, 1958, p. 185 ; Y. MORINO, Y. NAKAMURA & T. IJIMA, *Jl chem. Physics*, t. **32**, 1960, p. 643.
 - [10] S. J. CYVIN, *Spectrochim. Acta*, t. **10**, 1959, p. 828 et 835.
 - [11] S. J. CYVIN, *Jl mol. Spectr.*, t. **6**, 1961, p. 338.
 - [12] B. CRAWFORD Jr, *Jl chem. Physics*, t. **20**, 1952, p. 977.
 - [13] A. D. DICKSON, I. M. MILLS & B. CRAWFORD Jr, *Jl chem. Physics*, t. **27**, 1957, p. 445.
 - [14] J. MORCILLO, J. HERRANZ, J. FERNANDEZ BIARGE & R. DE LA CIERVA, *Anal. R. Soc. Españ. Fis. y Quim. [A]*, t. **55**, 1959, p. 77 et 267.
 - [15] J. MORCILLO, J. HERRANZ & J. FERNANDEZ BIARGE, *Spectrochim. Acta*, t. **10**, 1959, p. 110.
 - [16] J. F. BIARGE, J. HERRANZ & J. MORCILLO, *Anal. R. Soc. Españ. Fis. y Quim. [A]*, t. **57**, 1961, p. 81.
 - [17] L. A. GRIBOV, *Opt. i Spekt.*, t. **8**, 1960, p. 404 ; t. **9**, 1960, p. 93.
 - [18] L. A. GRIBOV & V. N. SMIRNOV, *Usp. fiz. Nauk*, t. **4**, 1962, p. 919.
 - [19] E. M. POPOV & L. A. GRIBOV, *Opt. i Spekt.*, t. **12**, 1962, p. 396 ; t. **13**, 1962, p. 377.
 - [20] M. A. KOVNER & B. N. SNEGIREV, *Opt. i Spekt.*, t. **7**, 1959, p. 309 ; t. **8**, 1960, p. 462 ; t. **10**, 1961, p. 165 ;
- B. N. SNEGIREV, *Opt. i Spekt.*, t. **11**, 1961, p. 313 ; t. **12**, 1962, p. 393.

RÉPARTITION DES FORCES ET CHARGES DANS LES MOLÉCULES

- [21] L. M. SVERDLOV, *Opt. i Spekr.*, t. **4**, 1958, p. 697 ; t. **10**, 1961, p. 76 ; t. **15**, 1963, p. 70.
- [22] H. H. NIELSEN, *Rev. mod. Physics*, t. **23**, 1951, p. 90.
- [23] M. ELIASHEVICH, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, t. **28**, 1940, p. 605 ; *Ž. fizič. Khim.*, t. **14**, 1940, p. 1381.
- [24] H. C. UREY & C. A. BRADLEY, *Phys. Review*, t. **38**, 1931, p. 1969.
- [25] J. PLIVÁ, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, t. **23**, 1958, p. 777, 1839, 1846 et 1852.
- [26] S. R. POLO, *Jl chem. Physics*, t. **24**, 1956, p. 1133.
- [27] R. J. MALHOT & S. M. FERIGLE, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 717.
- [28] Z. CIHLÁ & J. PLIVÁ, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, t. **26**, 1961, p. 1903.
- [29] L. HENRY & G. AMAT, *Cah. Phys.*, t. **14**, 1960, p. 230.
- [30] J. R. NIELSEN & L. H. BERRYMAN, *Jl chem. Physics*, t. **17**, 1949, p. 659.
- [31] Y. MORINO & K. KUCHITSU, *Jl chem. Physics*, t. **20**, 1952, p. 1809.
- [32] P. TORKINGTON, *Jl chem. Physics*, t. **17**, 1949, p. 357 et 1026.
- [33] A. YAMAGUCHI, T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCI & S. I. MIZUSHIMA, *Spectrochim. Acta*, t. **10**, 1957, p. 170.
- [34] R. BLINC & D. HADZI, *Spectrochim. Acta*, t. **14**, 1959, p. 82.
- [35] J. H. SCHACHTSCHNEIDER & R. G. SNYDER, *Spectrochim. Acta*, t. **19**, 1963, p. 85 et 117.
- [36] E. TELLER, *Handb. und Jahrb. d. chem. Phys.*, t. **9**, 1934, p. 11 et 43 ;
O. REDLICH, *Zeits. phys. Chem. [B]*, t. **28**, 1935, p. 371.
- [37] M^{lle} M. MACLOU & L. HENRY, *C. r. Ac. Sc.*, t. **111**, 1959, p. 249.
- [38] I. M. MILLS, *Jl mol. Spectr.*, t. **5**, 1960, p. 334.
- [39] G. AMAT & L. HENRY, *Cah. Phys.*, t. **12**, 1958, p. 273.
- [40] G. HERZBERG, *Molecular spectra and molecular structure*, éd. van Nostrand Co, New York, 1947, t. **2**, chap. IV.
- [41] H. H. NIELSEN, *The vibration-rotation energies of molecules*, *apud* Handbuch der Physik, éd. Springer, Berlin, 1959, t. **37**.
- [42] D. R. HERSCHBACH, R. DUDLEY & V. W. LAURIE, *Jl chem. Physics*, t. **37**, 1962, p. 1668.
- [43] T. S. CHANG, Ph. D. Thesis, Univ. Michigan, 1954.
- [44] P. N. DAYKIN, S. SUNDARAM & F. F. CLEVELAND, *Jl chem. Physics*, t. **37**, 1962, p. 1087.
- [45] F. BLOCH, *Zeits. Physik*, t. **74**, 1932, p. 295 ;
R. W. JAMES, *Phys. Zeits.*, t. **33**, 1932, p. 737.
- [46] L. KRISTIANSEN & S. J. CYVIN, *Jl mol. Spectr.*, t. **11**, 1963, p. 185 et 195.
- [47] L. PAULING, *La nature de la liaison chimique*, éd. Presses Univ. Fr., Paris, 1949, p. 65.
- [48] M. V. VOLKHEINSTEIN, M. A. ELIASHEVICH & B. I. STEPANOV, *Kolebaniia Molekul II GITTL*, Moscou, 1949.
- [49] D. F. HORNIG & D. C. MCKEAN, *Jl phys. Chem.*, t. **59**, 1955, p. 1133.
- [50] C. A. COULSON, *Spectrochim. Acta*, t. **14**, 1959, p. 161.
- [51] D. C. MCKEAN & P. N. SCHATZ, *Jl chem. Physics*, t. **24**, 1956, p. 316.
- [52] A. B. F. DUNCAN & J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, t. **49**, 1953, p. 217.
- [53] N. V. COHAN & C. A. COULSON, *Trans. Faraday Soc.*, t. **52**, 1956, p. 1163.
- [54] L. BURNELLE & C. A. COULSON, *Trans. Faraday Soc.*, t. **53**, 1957, p. 403.
- [55] W. C. HAMILTON, *Jl chem. Physics*, t. **26**, 1957, p. 345.
- [56] F. O. ELLISON & H. SHULL, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 2348.
- [57] D. F. HEATH & J. W. LINNETT, *Trans. Faraday Soc.*, t. **44**, 1948, p. 556 ; t. **45**, 1949, p. 264.
- [58] C. A. COULSON & M. J. STEPHEN, *Trans. Faraday Soc.*, t. **53**, 1957, p. 272.
- [59] M^{lle} M. MACLOU, Thèse 3^{me} cycle, Paris, 1959.
- [60] M^{me} M. MARGOTTIN-MACLOU, *Jl Phys. [8]*, t. **21**, 1960, p. 634.
- [61] M^{me} M. MARGOTTIN-MACLOU, *Jl Chim. phys.* (à paraître).
- [62] M^{me} M. MARGOTTIN-MACLOU & L. HENRY, *Jl Phys. [8]*, t. **26**, 1965, p. 537.
- [63] L. PIERCE, N. DI CIANNI & R. H. JACKSON *Jl chem. Physics*, t. **38**, 1963, p. 730.
- [64] B. N. CYVIN, S. J. CYVIN & L. A. KRISTIANSEN, *Jl chem. Physics*, t. **39**, 1963, p. 1967.
- [65] J. C. DECIUS & E. B. WILSON Jr, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 1409.
- [66] S. BRODERSEN & A. LANGSETH, *K. Danske Vidensk. Selsk. [mat. fys. Skr.]*, t. **1**, 1958, n° 5.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« Effet Raman stimulé ».

Vu et approuvé :

Paris, le 5 Janvier 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

FRIEDEL.....	T	Physique des solides (Orsay).	CABANNES	T	Mécanique générale.
M. JULIA	T	Etudes des Molécules naturelles complexes.	LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
LENDER	T	Biologie Animale S P C N Orsay.	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
MAGAT	T	Physico-Chimie des radio-éléments.	CAIRE		Géographie phys. et Géolog. Dynamique.
M ^{lle} QUINTIN	T	Electrochimie.	COMOLET	T	Mécanique des fluides.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	CORABOEUF		Physiologie animale (Orsay).
BENOIT	T	Physiol. animale (Orsay).	DELLOUE		Physique de l'exosphère.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
CHARLOT	T	Chimie analytique.	HOULLON		Biologie animale P. C. B.
LEMÉE	T	Physiol. Végét. B M P V (Orsay).	JULLIEN J.		Chimie S. P. C. N. (Orsay).
GUERIN	T	Chimie MPC (Orsay).	MALGRANGE	T	Technique Math. de la Physique (Orsay).
CHATELET M.	T	Chimie PCB.	OLIVIER		Anthropologie.
JEAN	T	Physique Nucl. Orsay.	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
MATTIER	T	Physique S. P. C. N.	BLANC-LAPIERRE ..	T	Physique E. N. S. (Orsay).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
BERTEIN	T	Electronique (Orsay).	KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).	SAMUEL	T	Mathémat. E. N. S. féminines.
M ^{me} COUTURE	T	Thermodynamique et Méc. Physique.	KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.	THIERY	T	Mécanique céleste.
FRANC	T	Biologie animale PCB.	ABELES		Physique S. P. C. N.
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	AMAT		Physique P. C. B.
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.	AUBOIN		Géologie.
ACHER		Chimie Biol. (Orsay).	M ^{me} BENOIT-GUEUTAL		Physique Nucl. et radioactivité.
BAUDOIN		Biologie animale PCB.	BOUGIS		Biologie marine (Villefranche/mer).
BEAUMONT		Biologie animale SPCN.	BRUHAT	T	Mathématiques M. P. C.
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.	BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
BOURREAU		Botanique.	CHABBAL		Physique M. G. P. (Orsay).
CURIE D.		Physique MGP.	DEHEUVELS	T	Mathématique Propée (Orsay).
DURAND-DELGA. .	T	Géologie.	D'ESPAGNAT		Physique théorique (Orsay).
FREON	T	Chimie organique (Orsay).	FURON		Géologie S. P. C. N.
HELLER	T	Physiol. végétale.	M ^{me} GANS	T	Génétique.
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités.	GENEVES		Biologie végétale P. C. B.
CAILLEUX		Géologie (SPCN).	GUILBERT		Physique (C. U. S. Orléans).
MAGNAN	T	Physique SPCN.	HUPE		Pétrographie.
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliq. à la chimie Théorique et à la Phys. Nucléaire.	HOLLANDE	T	Biologie générale.
M ^{lle} FOURCROY ...		Biologie Végétale S. P. C. N.	LIONS	T	Analyse numérique.
M ^{me} CHOQUET-BRUHAT	T	Mécan. Analytique et méca. céleste.	MAITTE		Chimie P. C. B.
M ^{lle} VEIL		Physiologie Générale.	MEYER		Physique propédeutique.
LWOFF	T	Microbiologie.	NICOLAS		Géologie appliquée.
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et Expérим.	PANIGEL		Biologie générale.
LACOMBE	T	Métallurg. des métaux Nucléaires.	RAVIER		Pétrographie.
BROCHARD	T	Physique P. C. B. (Orsay).	ROSEAU	T	Mécanique théor. des fluides.
			ROUBINE		Electronique.
			SILBERT	T	Chimie P. C. B.
			UEBERSFELD	T	Electronique.
			YVON	T	Théories Physiques.

Le Secrétaire Général..... R. POULLAIN

